

46-  
66-

(

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of  
the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

012279689

WPI Acc No: 1999-085795/199908

XRAM Acc No: C99-025924

XRFX Acc No: N99-062189

Positive type photoresist composition - contains compound decomposed by irradiation of active beam

Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10319581	A	19981204	JP 97132307	A	19970522	199908 B

Priority Applications (No Type Date): JP 97132307 A 19970522

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10319581	A		98	G03F-007/004	

Abstract (Basic): JP 10319581 A

Positive type photoresist compsn. contains (A) cpd. decomposed by irradiation of active beam or radiation and generating acid of formula (I) and (B) resin which has gp. for decomposing by action of acid and increasing solubility in alkali developer. In (I) R1 = phenyl gp. or substd. phenyl gp.; R2 = alicyclic alkyl gp., substd. alicyclic alkyl gp.; R3 = alkyl gp., substd. alkyl gp., alicyclic alkyl gp., substd. alicyclic alkyl gp.; X = non nucleophilicity anion residual gp.

USE - The positive type photoresist composition is used for lithography.

ADVANTAGE - The composition is high sensitivity and when the compsn. is used and to pattern, it has agreeable profile. The compsn. has excellent shelf life, thermal resistance and dry etching resistance. The composition has high transparency to light with wavelength of 170-220 nm and high acid generating efficiency when it is exposed by the light, so that it is suitably used as material for lithography using exposing light of 170-220 nm.

Dwg. 0/0

特開平10-319581

(43) 公開日 平成10年(1998)12月4日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004 5 0 3 A
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 98 頁)

(21) 出願番号 特願平9-132307

(22) 出願日 平成9年(1997)5月22日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フイルム株式会社内

(72) 発明者 青合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

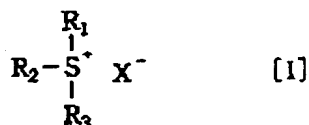
(54) 【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高感度で、かつパターン化した場合に良好なプロファイルを有し、テーパ化せず、更に経時安定性、耐熱性、耐ドライエッチング性にも優れたポジ型フォトレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 A) 下記式 [I] の構造を有する活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物、及び

B) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂を含有するポジ型フォトレジスト組成物。



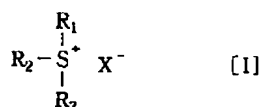
R<sub>1</sub> はフェニル基又は置換フェニル基、R<sub>2</sub> は脂肪族環状アルキル基、置換脂肪族環状アルキル基、R<sub>3</sub> はアルキル基、置換アルキル基、脂肪族環状アルキル基、置換脂肪族環状アルキル基を表し、Xは非求核性のアニオン残基を表す。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 A) 下記一般式[I] で表される活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物、及び

B) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

## 【化1】



R<sub>1</sub> はフェニル基又は置換フェニル基、R<sub>2</sub> は脂肪族環状アルキル基、置換脂肪族環状アルキル基、R<sub>3</sub> はアルキル基、置換アルキル基、脂肪族環状アルキル基、置換脂肪族環状アルキル基を表し、Xは非求核性のアニオン残基を表す。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は特定の構造を有する光酸発生剤を使用するポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。また、本発明は特定の構造を有する光酸発生剤を使用し、特に短波長の光で露光する場合に好適なポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、半導体素子等の微細加工を必要とする各種電子デバイス製造の分野においては、デバイスのますますの高密度化、高集積化に関する要求が高まっている。これに伴いパターンの微細化を実現するためのフォトリソグラフィ技術に対する要求性能は厳しさを極めている。この微細化技術の一翼を担っているのがフォトレジストの高解像力化であり、また露光光の短波長化である。

【0003】 一般に、光学系の解像度 (Res) はレーリーの式、すなわち  $Res = k \cdot \lambda / NA$  (kはプロセスファクター、 $\lambda$ は露光光源の波長、NAはレンズの開口数) で表すことができる。この式からより再現線幅を小さくし、微細なパターンを解像するためには (すなわち高解像力を得るためには)、露光時の波長を短くすればよいことがわかる。確かに、最小再現線幅の縮小とともに露光波長は高圧水銀灯の g 線 (436 nm)、i 線 (365 nm) へと移行し、更に KrF エキシマレーザー (248 nm) を使用したデバイス製造が検討されている。そして、更なる微細加工に対してはより短波なエキシマレーザー、中でも ArF (193 nm) の利用が有望視されている。

【0004】 一方、この短波長光で露光されるフォトレジストの方に目を移すと、従来製造化につながってきた単層レジストではなく、表面リソグラフィを利用した2層以上の多層レジスト系での高集積化も検討されている。しかし、これまで多層レジストの実用化を阻んでき

たプロセスの煩雑化は依然として問題である。また、KrF エキシマレーザーを初めとするエキシマレーザーの場合、ガス寿命が短いこと、そもそも露光装置自体が高価なことから、レーザーのコストパフォーマンスを高める必要があると一般にされている。これに答えたのが KrF エキシマレーザー露光用途から主流となったいわゆる化学増幅型レジストである。化学増幅型レジストは露光により系内の触媒量存在する光酸発生剤から酸が発生し、その触媒量の酸によりバインダーあるいは低分子化合物のアルカリ可溶性基の保護基を触媒反応的に脱離させ、アルカリ現像液に対する溶解性のディスクリミネーションを確保するという仕組みである。化学増幅型レジストは光反応により発生した酸を触媒反応的に利用することから高感度化が期待できる。

【0005】 現在開発中のエキシマレーザー露光用のフォトレジストの大半がこの化学増幅型レジストであり、これは220 nm以下の露光波長を有する ArF エキシマレーザー用途においてもかわりがない。ところで、本発明の目的とする短波長、特に170～220 nmの露光波長を有するステッパーに対応したフォトレジストの系における最大の課題は、レジスト膜の露光波長に対する透明性の確保である。露光光として高圧水銀灯の g 線 (436 nm)、i 線 (365 nm) を使用した場合に使用されていたナフトキノンジアジド系化合物は露光によりその露光波長に対する吸収が小さくなる、すなわち光ブリーチ性を有しており、露光前の膜吸収は現在ほど問題ではなかった。一方、化学増幅系レジストの場合、このような光ブリーチ性がないため、露光前の光吸収が高い場合、膜表面とレジスト底部での光強度に大きな差が生ずるため結果として高い解像性が得られない。このため、化学増幅系レジストの場合露光前の膜の透明性が重要視されている。

【0006】 短波長、特に220 nm以下の光に対して透明な素材設計を考えた場合、まず一般的にポジレジスト用素材として従来使用されてきた芳香族化合物の使用は難しいと言われている。例えば、バインダーとして従来使用頻度の高かったノボラック樹脂や、さらにポリヒドロキシスチレンでさえ220 nm以下の光に対する吸光度は高い。このため220 nm以下の露光波長を利用したリソグラフィにはこれらの素材は使用できない。一方の素材である光酸発生剤に関しても同様のことが言える。例えば、SPIE Proceedings p.422-431 Vol 2438 (1995) においては KrF エキシマレーザー用レジストにおいて多用されてきたトリフェニルスルフォニウム塩型の光酸発生剤の真空紫外領域での光吸収が大きいため、使用量が制限されることが指摘されている。一方、同じ芳香族系化合物の中でも、ナフタレンは ArF エキシマレーザー露光波長193 nmに対する光吸収が極めて小さいことが J. Photopolym. Sci. Technol. p.423-432 Vol 7 (1994) や SPIE Proceedings p.445-454

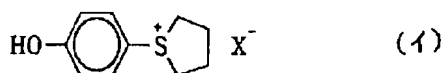
Vol 2438 (1995) などで指摘されている。すなわち、一般的に220nm以下の露光光を利用したリソグラフィにおいて使用できないとされた芳香族系素材の中にも、使用可能なものが存在するといえる。

【0007】このような光酸発生剤については、特開平8-146607号にナフタレンなどの多環芳香族環を有する化合物を用いる方法が記載されている。しかし、この方法においては光吸収が少ないため分解性の点で問題があり、このため感度が低下してしまう。また、このような化合物の添加量を増して感度の低下を防止することが考えられるが、この場合には塗布溶剤に対する溶解性に問題が生じ、経時安定性が悪くなる等の欠点がある。また、特開平7-25846号及び特開平7-28237号には酸発生化合物として2-オキシシクロヘキシル基を有する化合物を用いる方法が記載されている。しかし、この方法においては光吸収が更に少ないため上記と同様の問題が更に強く起こり、実用的ではない。

【0008】更にまた、下記式(イ)で表される構造の化合物を用いる方法も知られている。しかし、この方法によるときには耐熱性や耐ドライエッチング性が劣化し、やはり実用的ではない。

【0009】

【化2】



【0010】以上の様に、ArFエキシマレーザをはじめとする短波長、特に220nm以下の露光光を利用したリソグラフィにおいて、光酸発生剤の系統的な検討例がなく、このために、構造と光吸収の関係を予測することは極めて困難であり、さらに露光光に関する酸発生剤の光吸収やそれに伴う分解、酸発生効率に関する知見は乏しく、170nm～220nmの露光光を用いたリソグラフィに適した高感度な酸発生剤を如何に設計したらよいか、これまで全く知見がなかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、特定の構造を有する光酸発生剤を使用し、短波長、特に170～220nmの露光光を利用したリソグラフィにおいて、良好な感度を与えるポジ型フォトレジスト組成物を提供することを目的とするものである。また、本発明は耐熱性、耐ドライエッチング性に優れ良好なプロファイル（テーパ化しない）のパターンを形成するポジ型フォトレジスト組成物を提供することを目的とするものである。

【0012】

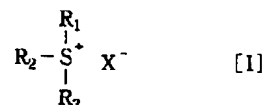
【課題を解決するための手段】本発明者らは上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、分子内にフェニル基および脂肪族環状アルキル基を有するスルフォネート型光酸発生剤を使用することにより、上記目的が達成されることを見出し、この知見に基づき本発明に到った。即ち、上

記目的は下記構成により達成された。

(1) A) 下記一般式[I]で表される活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物、及び  
B) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【0013】

【化3】



【0014】R<sub>1</sub>はフェニル基又は置換フェニル基、R<sub>2</sub>は脂肪族環状アルキル基、置換脂肪族環状アルキル基、R<sub>3</sub>はアルキル基、置換アルキル基、脂肪族環状アルキル基、置換脂肪族環状アルキル基を表し、Xは非求核性のアニオン残基を表す。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

A) 上記一般式[I]で表される光酸発生剤

上記一般式[I]においてR<sub>1</sub>はフェニル基または置換フェニル基である。置換フェニル基の置換基としては例えば炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のハロゲン化アルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン原子、水酸基、アシル基、アセチル基、シアノ基があげられ、特に、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のハロゲン化アルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン原子または水酸基が好ましい。

【0016】R<sub>2</sub>は脂肪族環状アルキル基または置換脂肪族環状アルキル基であり、脂肪族環状アルキル基としては例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基など炭素数5～12のシクロアルキル基の様な単環状のアルキル基や、デカリル基、ノルボルニル基、ジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基、トリシクロデカニル基、アダマンチル基などの炭素数7～18の有橋型環状アルキル基を挙げることができ、特に、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、デカリル基、ノルボルニル基、ジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基、トリシクロデカニル基、アダマンチル基が好ましい。

【0017】置換脂肪族環状アルキル基の置換基としては例えば炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のハロゲン化アルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン原子、水酸基、アシル基、アセチル基、シアノ基があげられ、特に、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のハロゲン化アルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン原子または水酸基が好ましい。R<sub>3</sub>はアルキル基、置換アルキル基、脂肪族環状アルキル基、置換脂肪族環状アルキル基である。ここでアルキル基とし

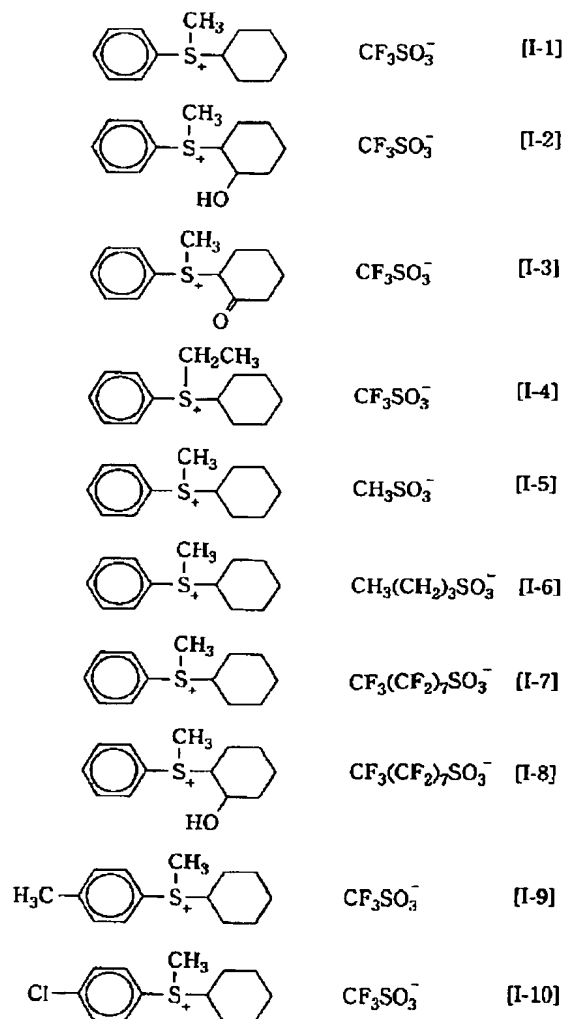
てはメチル基、エチル基、プロピル基を初めとする直鎖の炭素数 1~20 個のアルキル基や、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基を初めとする分岐した炭素数 1~20 個のアルキル基が挙げられ、特に、炭素数 1~16 個の直鎖あるいは分岐したアルキル基が好ましく、炭素数 1~12 個の直鎖あるいは分岐したアルキル基が更に好ましい。

【0018】置換アルキル基における置換基としては例えば炭素数 1~4 のアルキル基、炭素数 1~4 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1~4 のアルコキシ基、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン原子、水酸基、アシル基、アセチル基、シアノ基があげられ、特に、炭素数 1~4 のアルキル基、炭素数 1~4 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1~4 のアルコキシ基、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン原子または水酸基が好ましい。また、脂肪族環状アルキル基、置換脂肪族環状アルキル基としては R<sub>2</sub> で挙げたものと同一のものが挙げられる。X は非求核性のアニオン残基であり、例えば炭素数 1~20 個の直鎖または分岐アルキルスルホン酸などがあげられ、特に、炭素数 1~16 個の置換基を有していてもよい直鎖または分岐アルキルスルホン酸が好ましく、炭素数 1~12 個の置換基を有していてもよい直鎖または分岐アルキルスルホン酸が更に好ましい。

【0019】以下に一般式 [I] で表される化合物の具体例を示すが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

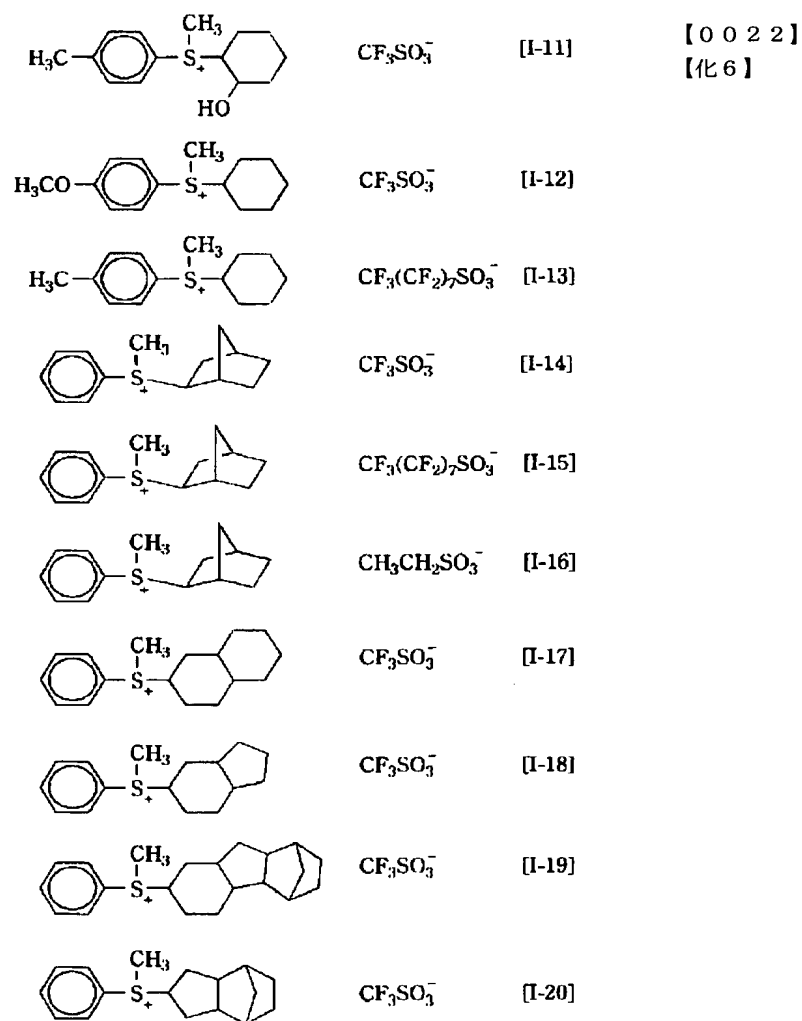
【0020】

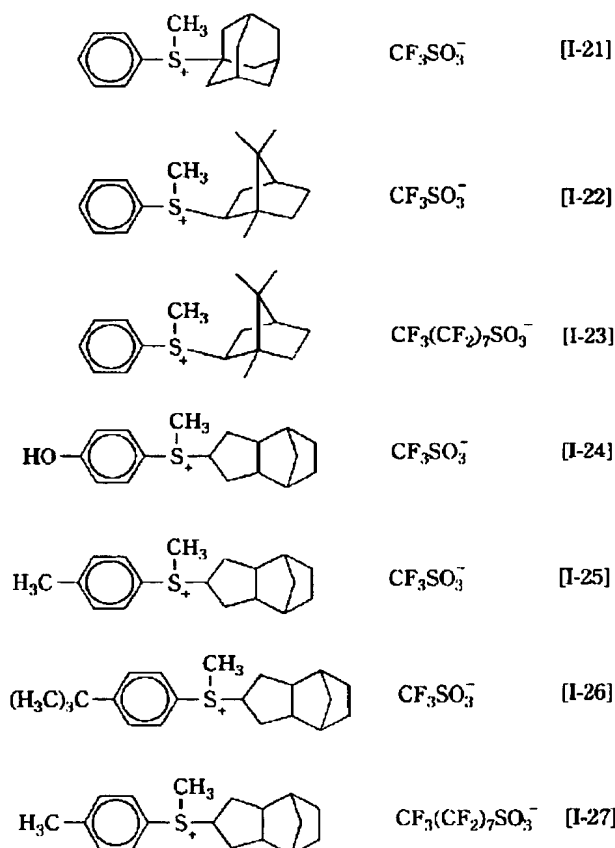
【化 4】



【0021】

【化 5】





【0023】一般式[I] で表される化合物は特開平 8 - 3 2 5 2 2 5 の記載に従って合成することができる。

【0024】この様にして合成された一般式[I] で表される化合物のポジ型フォトレジスト組成物における含量は、全固形分に対し 0. 1 ~ 2 0 重量%が適当であり、好ましくは 0. 5 ~ 1 5 重量%、更に好ましくは 1 ~ 1 0 重量%である。

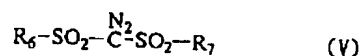
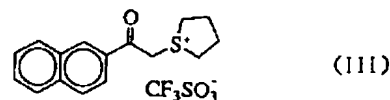
【0025】本発明において、上記一般式[I] で表される化合物以外にも、以下に示す様な光酸発生剤であれば併用してもよい。ただし、本発明の光酸発生剤以外の光酸発生剤を併用する場合、その比率は本発明の光酸発生剤に対してモル比で等量以下、好ましくは 7 5 % 以下であり、更に好ましくは 5 0 % 以下である。等モルを越えて併用した場合には本発明の効果は得られない。

【0026】併用してよい光酸発生剤としては例えば、特開平 7 - 2 5 8 4 6 号公報、特開平 7 - 2 8 2 3 7 号公報、特開平 7 - 9 2 6 7 5 号公報、特開平 8 - 2 7 1 0 2 号公報等に記載されている、脂肪族アルキルスルフォニウム塩類、例えば  $\beta$ -オキソシクロヘキシルメチル (2-ノルボルニル) スルフォニウム トリフルオロメタン sulfonate やシクロヘキシルメチル ( $\beta$ -オキソシクロヘキシル) スルフォニウム トリフルオロメタン sulfonate、および N-ヒドロキシスクシンイミド sulfonate 類、さらには J. Photopolym. Sci. Technol., Vol 7, No3, p 423 (1994) 等に記載されてい

る下記一般式 (III) で示されるスルフォニウム塩、下記一般式 (IV) で示されるジスルホン類、下記一般式 (V) で表される化合物を挙げることができる。

【0027】

【化 7】



【0028】ここで、 $\text{R}_4 \sim \text{R}_7$  は同じでも異なってもよく、アルキル基、環状アルキル基を表す。

【0029】また、本発明のポジ型フォトレジスト組成物には上記のような光酸発生剤以外にも以下のような光酸発生剤を併用してもよい。但し、以下のような光酸発生剤の組成物中の添加量はポジ型フォトレジスト組成物全体の固形分中で 2 重量%以下であり、更に好ましくは 1 重量%以下である。

【0030】この様な光酸発生剤としては、たとえば S.I.Schlesinger, Photogr.Sci.Eng., 18, 387 (1974)、T.

S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980) 等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同Re 27,992号、特願平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩、D.C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C.S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985)、J.V. Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W.R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J.V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J.V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141 (1981)、J.V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J.V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、J.V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979) 等に記載のセレノニウム塩、C.S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988) 等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, J. Rad. Curing, 13(4), 26 (1986)、T.P. Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007 (1980)、D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377 (1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753 (1987)、E. Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1 (1985)、Q.Q. Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317 (1987)、B. Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205 (1973)、D.H.R. Barton et al, J. Chem. Soc., 3571 (1965)、P.M. Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695 (1975)、M. Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445 (1975)、J. W. Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170 (1988)、S.C. Busman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191 (1985)、H.M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988)、P.M. Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532 (1972)、S. Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799 (1985)、E. Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6)、F.M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001

(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のオニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、G. Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4)、W. J. Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45 (1983)、Akzo、H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同199,672号、同044,115号、同0101,122号、米国特許第618,564号、同4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0031】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M.E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586 (1982)、S.P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218 (1986)、S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625 (1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163 (1972)、J.V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845 (1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

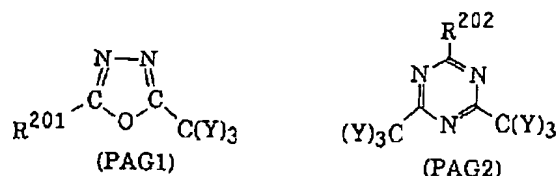
【0032】さらにV.N.R. Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971)、D.H.R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0033】上記併用可能な活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体または一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0034】

【化8】



【0035】式中、 $\text{R}^{201}$  は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 $\text{R}^{202}$  は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-\text{C}(\text{Y})_3$  をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的

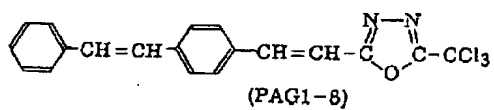
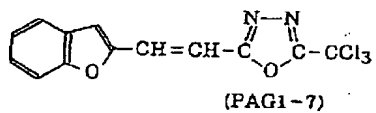
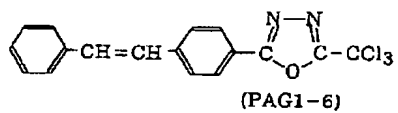
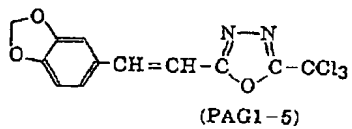
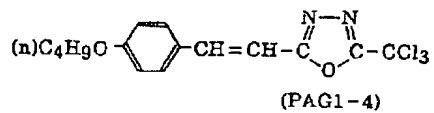
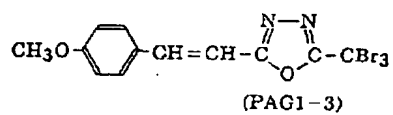
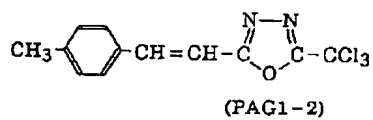
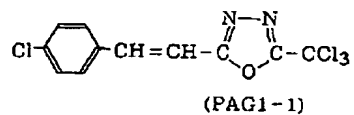
には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

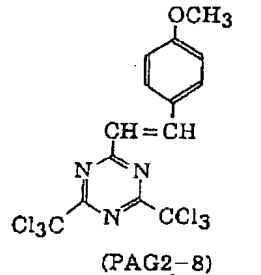
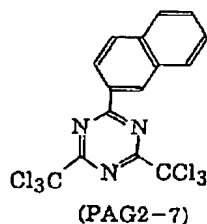
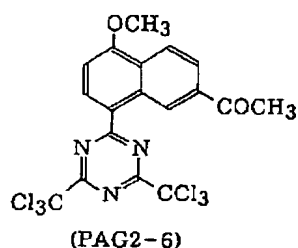
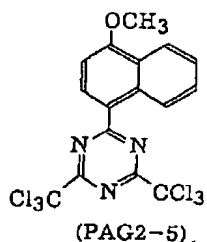
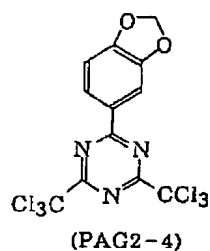
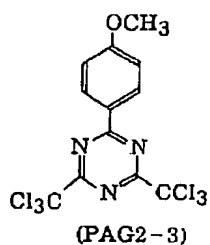
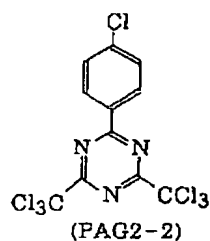
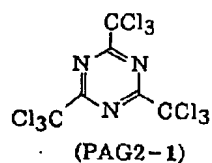
【0037】

【化10】

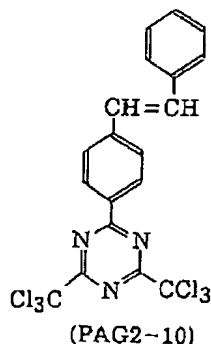
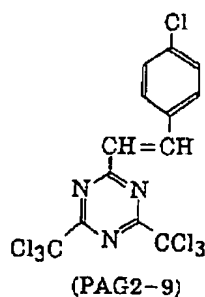
【0036】

【化9】



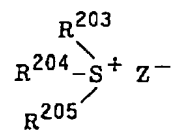
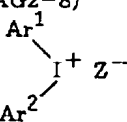


【0038】  
【化11】



【0039】(2) 下記的一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、または一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩。

【0040】  
【化12】



【0041】式中、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$  は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。ここで、好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

【0042】 $R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$  は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6~14のアリール基、炭素数1~8のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子

であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基である。

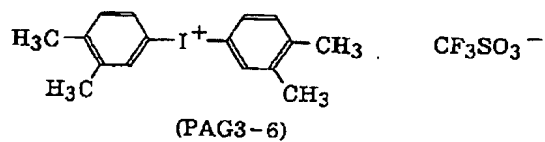
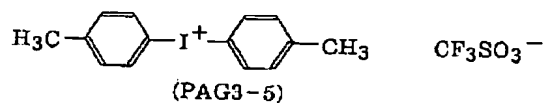
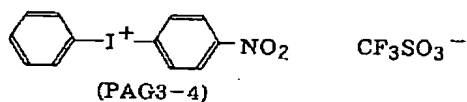
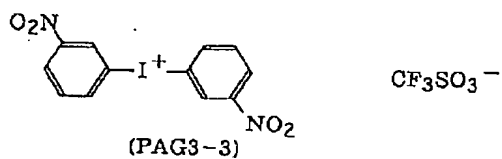
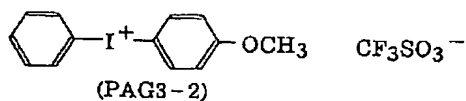
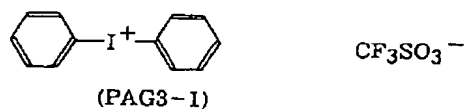
【0043】 $Z^-$  は対アニオンを示し、 $CF_3SO_3^-$  等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオンを示す。

【0044】また $R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$  のうちの2つおよび $Ar^1$ 、 $Ar^2$  はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0045】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

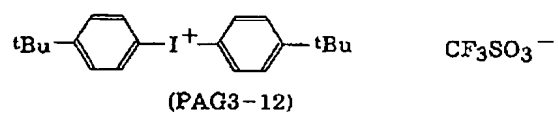
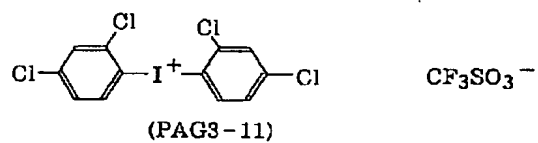
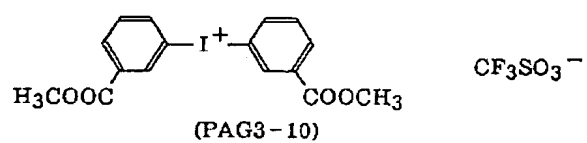
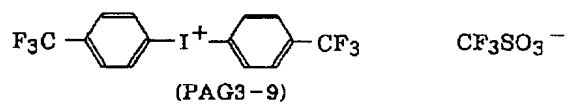
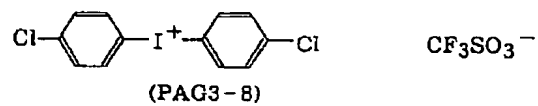
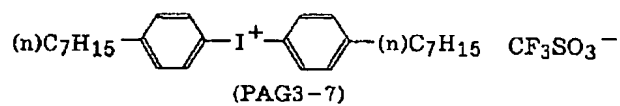
【0046】

【化13】



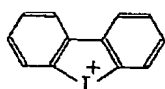
【0047】

【化14】

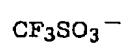


【 0 0 4 8 】

【 化 1 5 】

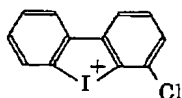


(PAG3-13)

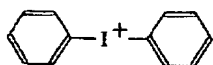
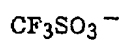


【0049】

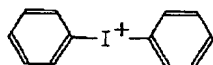
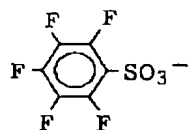
【化16】



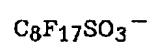
(PAG3-14)

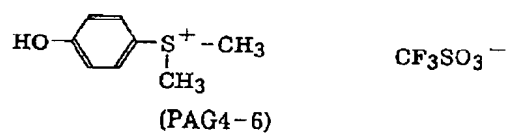
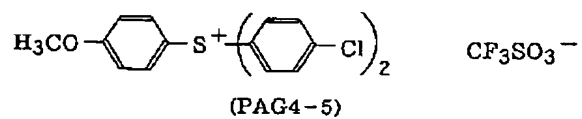
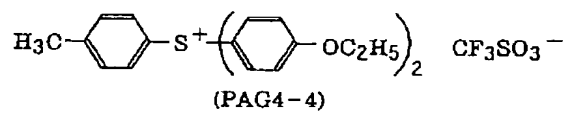
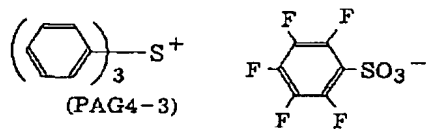
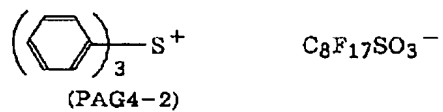
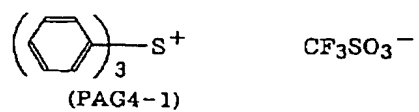


(PAG3-15)



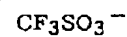
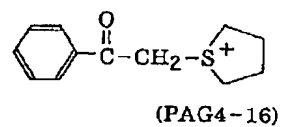
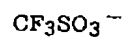
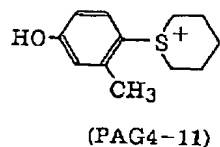
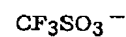
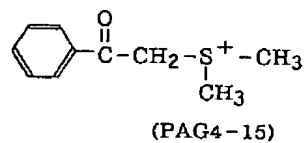
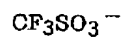
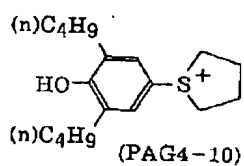
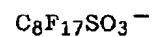
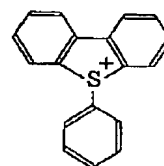
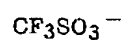
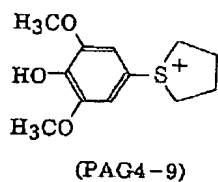
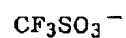
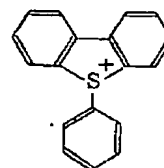
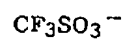
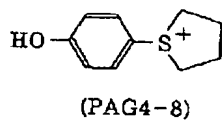
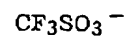
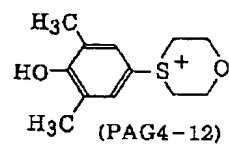
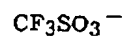
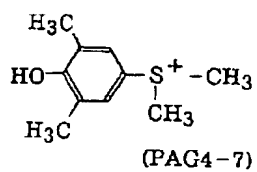
(PAG3-16)





【0050】

【化17】

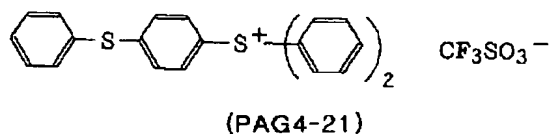
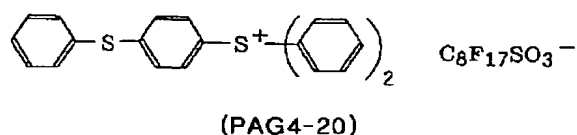
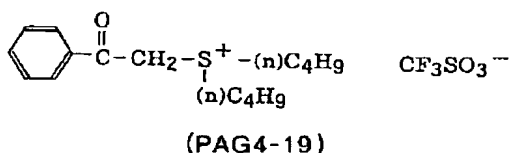
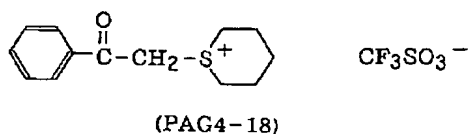
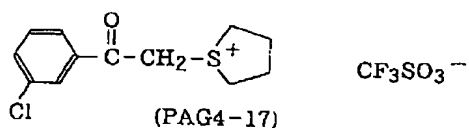


【 0 0 5 1 】

【 化 1 8 】

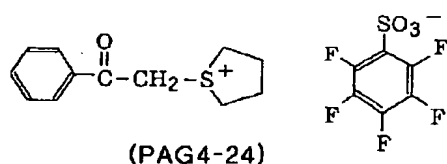
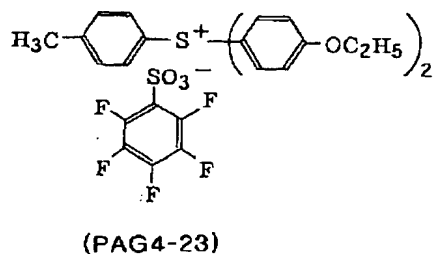
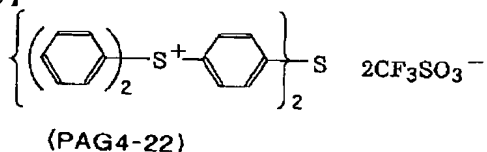
【 0 0 5 2 】

【 化 1 9 】



【0053】

【化20】



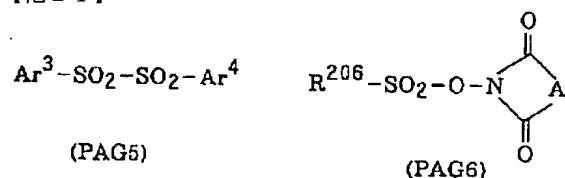
【0054】一般式(PAG3)、(PAG4)で示さ

れる上記オニウム塩は公知であり、たとえばJ.W.Knapczyk et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A.L. Maycock et al., J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethals et al., Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J.V. Crivello et al., J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0055】(3) 下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体または一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0056】

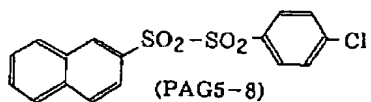
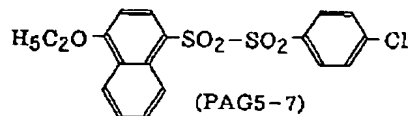
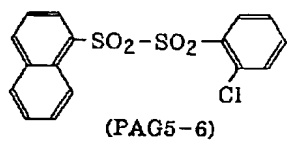
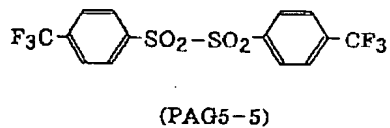
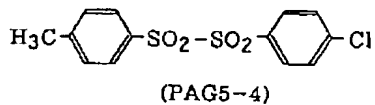
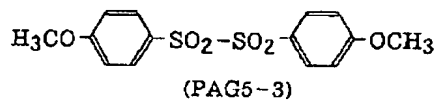
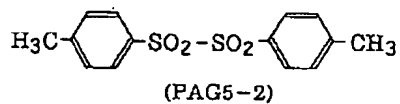
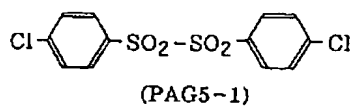
【化21】



【0057】式中、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $\text{R}^{206}$ は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

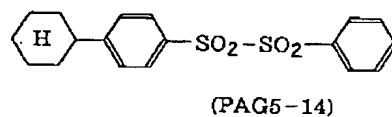
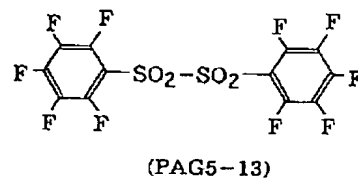
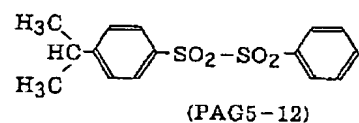
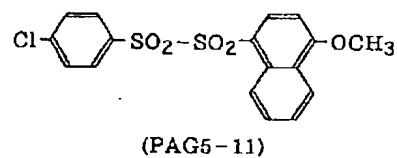
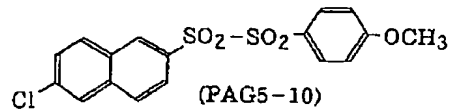
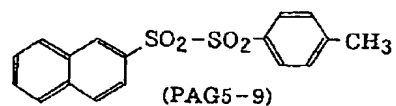
【0058】

【化22】



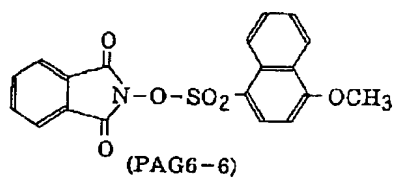
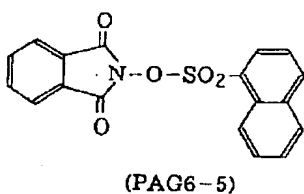
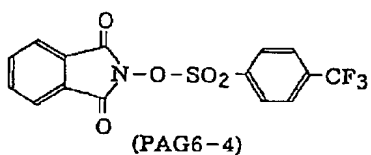
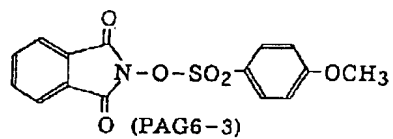
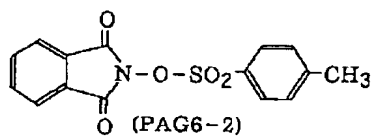
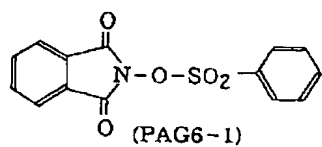
【0059】

【化23】



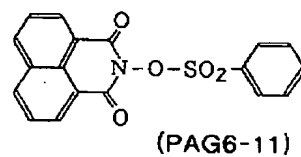
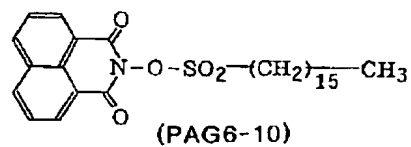
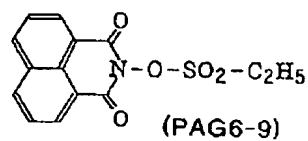
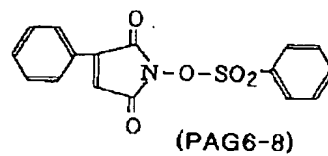
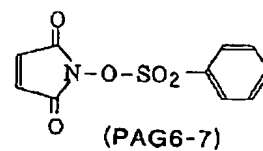
【0060】

【化24】



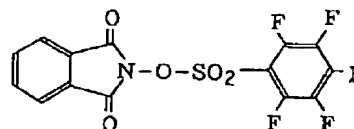
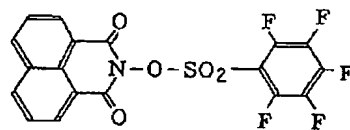
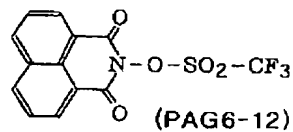
【0061】

【化25】



【0062】

【化26】



(PAG6-14)

【0063】次に、B) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂に関し説明する。

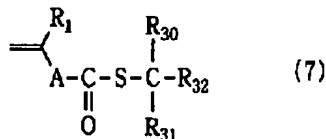
【0064】B) 酸の作用により分解しアルカリ現像液

中での溶解性を増大させる基（酸分解性基）を有する樹脂において、酸分解性基としては、いずれのものでも用いることができる。例えば、酸分解性基を有する単量体として具体的に下記①～⑤に示すものが挙げられる。

①下記一般式（7）で示される単量体

【0065】

【化27】

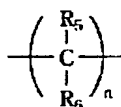


【0066】式中、 $\text{R}_1$ ：水素原子、アルキル基、 $\text{A}$ ：アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレア基の単独の基あるいはこれら2つ以上を組み合わせた基、

$\text{R}_{30} \sim \text{R}_{32}$ ：各々、アルキル基を表し、 $\text{R}_{30} \sim \text{R}_{32}$ のうち2つが互いに結合して環を形成してもよい、を表す。上記一般式（7）における $\text{R}_1$ のアルキル基としてはメチル基、エチル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。 $\text{A}$ のアルキレン基、置換アルキレン基としては、下記で示される基を挙げることができる。

【0067】

【化28】



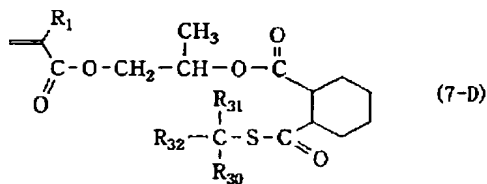
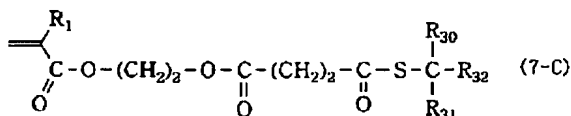
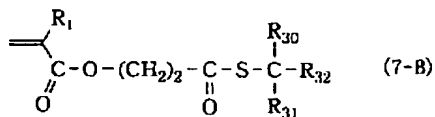
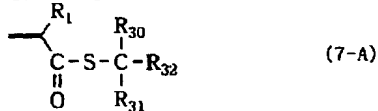
【0068】式中、

$\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ ：水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよく、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。 $n$ は1～10の整数を表す。 $\text{R}_{30} \sim \text{R}_{32}$ のアルキル基としては同一でも異なってもよく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基である。 $\text{R}_{30} \sim \text{R}_{32}$ のうち二つが結合して形成する環としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

【0069】本発明における一般式（7）で表される単量体の中で、以下の一般式で表される化合物が好ましい。

【0070】

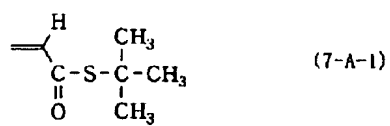
【化29】



【0071】式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_{30} \sim \text{R}_{32}$ は上記一般式（7）中のものと各々同義である。本発明における一般式（7）で表される単量体の具体例を以下に挙げるが、本発明の内容が、これらに限定されるものではない。

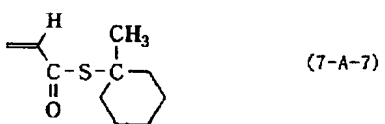
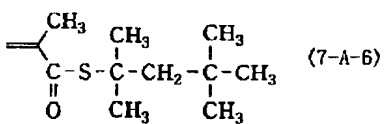
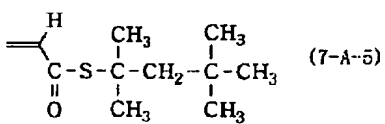
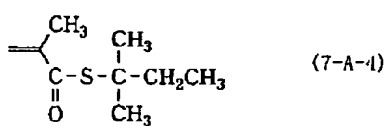
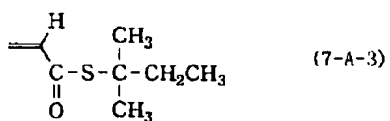
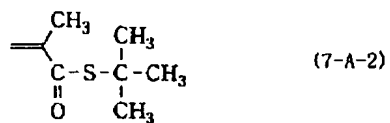
【0072】

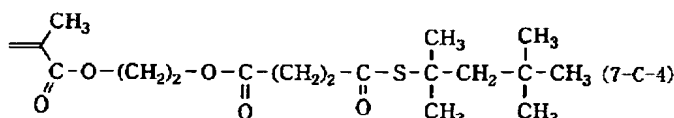
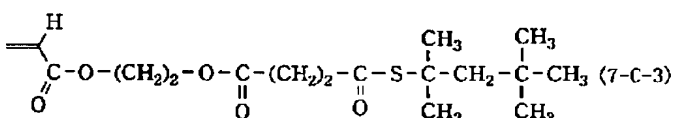
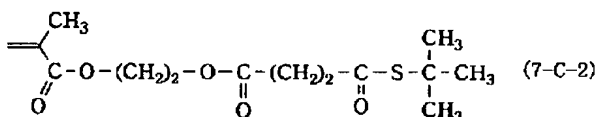
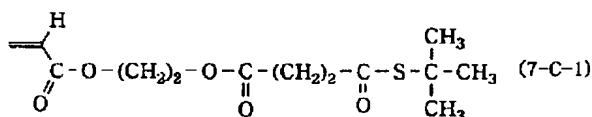
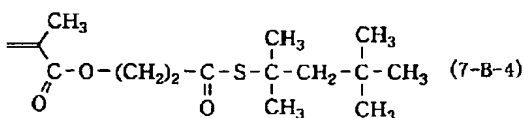
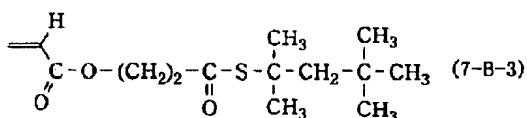
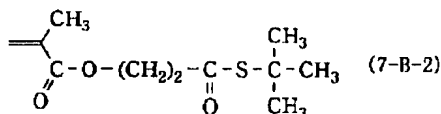
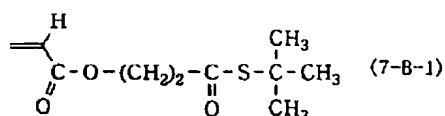
【化30】



【 0 0 7 3 】

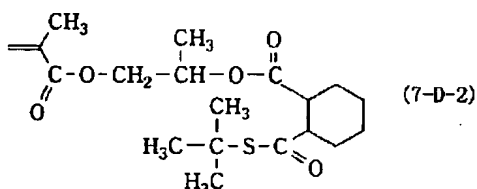
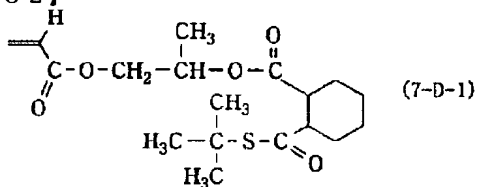
【 化 3 1 】





【0074】

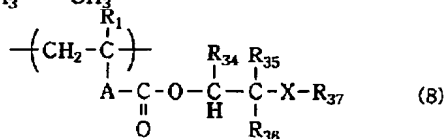
【化32】



【0075】②下記一般式(8)で示される繰り返し単位

【0076】

【化33】



【0077】(一般式(8)中、R<sub>1</sub>、Aは前記と同義である。R<sub>34</sub>は水素原子、アルキル基またはシクロアルキル基を表す。R<sub>35</sub>、R<sub>36</sub>は、同じでも異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又は-X-R<sub>37</sub>を表し、R<sub>35</sub>とR<sub>36</sub>が結合して環を形成してもよい。R<sub>37</sub>は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表し、R<sub>37</sub>とR<sub>35</sub>またはR<sub>36</sub>とが結合して環を形成してもよい。Xは酸素原子または硫黄原子を表す。)

【0078】一般式(8)中のR<sub>34</sub>～R<sub>36</sub>が示すアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基である。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。

好ましくはシクロペンチル基、シクロヘキシル基である。

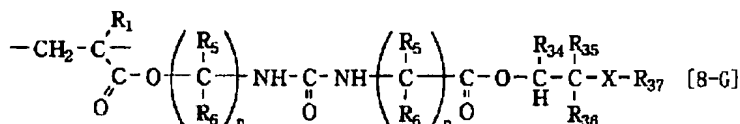
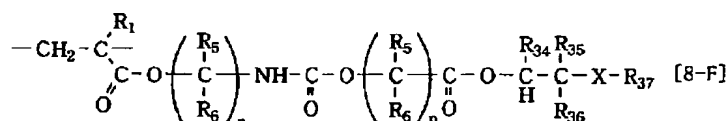
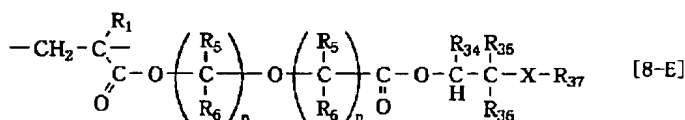
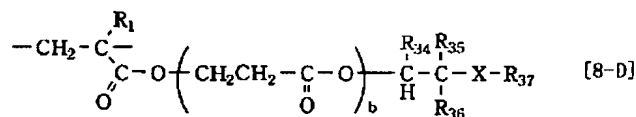
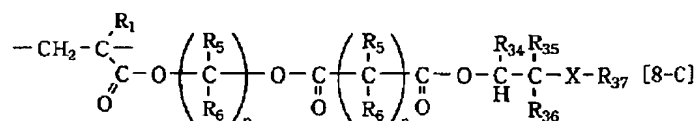
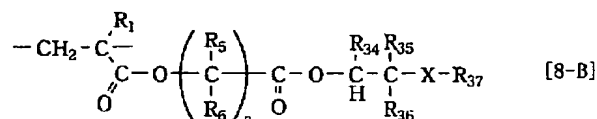
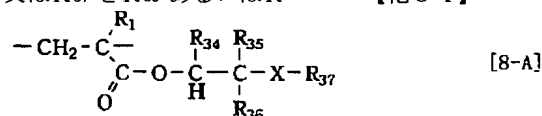
【0079】R<sub>37</sub> のアルキル基としては、炭素数1～8個のアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6個のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基を挙げることができる。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げることができ、好ましくはシクロペンチル基、シクロヘキシル基を挙げることができる。R<sub>35</sub> と R<sub>36</sub>、又はR<sub>37</sub> と R<sub>35</sub> あるいはR

36 は、互いにアルキレン鎖により連結して環を形成してもよい。そのような環としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等が挙げられる。Xとしては、詳細は不明であるが、硫黄原子が好ましい。

【0080】以下に一般式(8)で示される繰り返し構造単位の内好ましいものとしては、一般式(8-A)～(8-K)で表される繰り返し構造単位を挙げることができる。

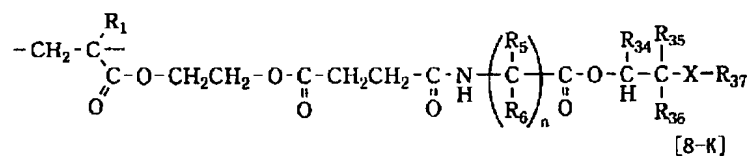
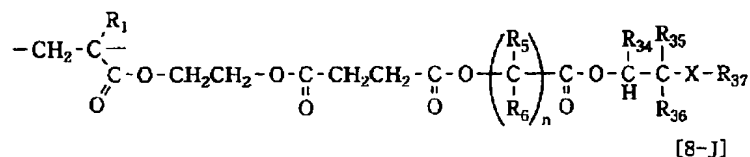
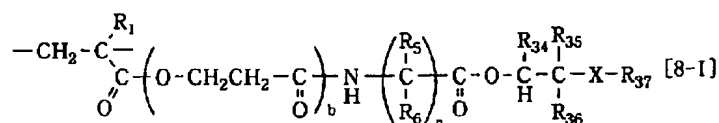
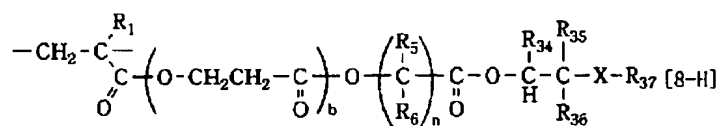
【0081】

【化34】



【化35】

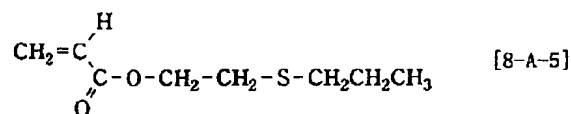
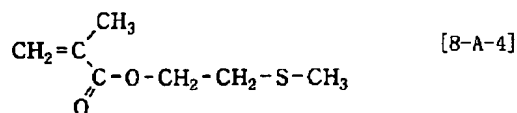
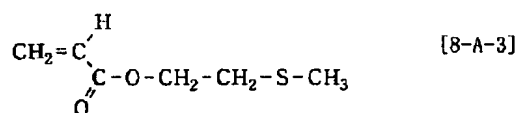
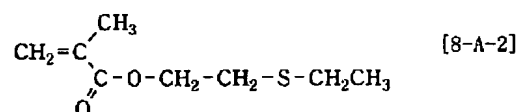
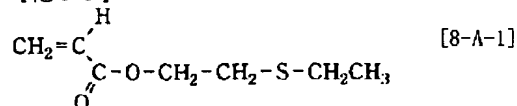
【0082】



【0083】上記一般式において、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_{34} \sim \text{R}_{37}$ 、 $\text{X}$ 、 $n$ は、各々上記と同義である。 $b$ は1～3の数を表す。以下に一般式(8)で示される繰り返し構造単位に相当する単量体の具体例を示す。ただし、これらは本発明の内容を限定するものではない。

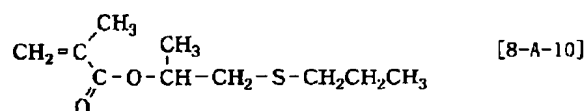
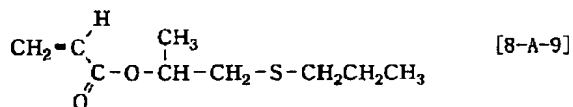
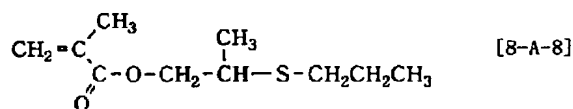
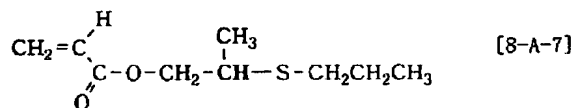
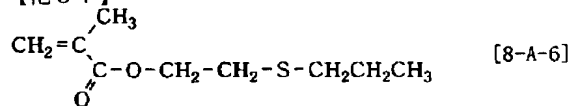
【0084】

【化36】



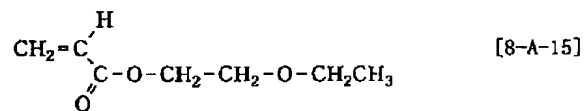
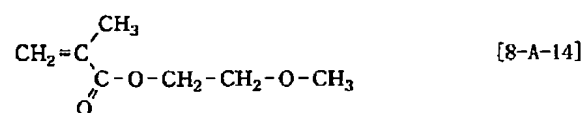
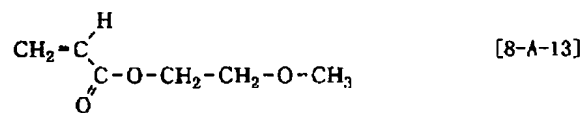
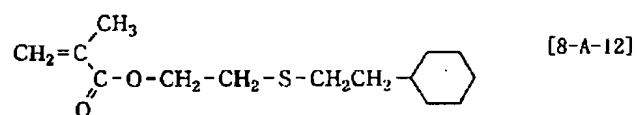
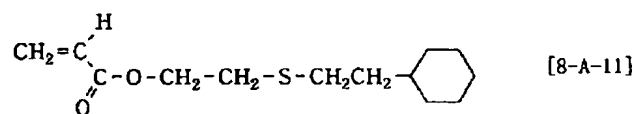
【0085】

【化37】



【0086】

【化38】

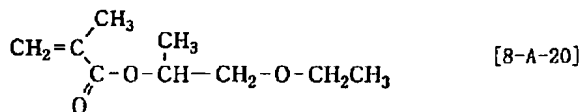
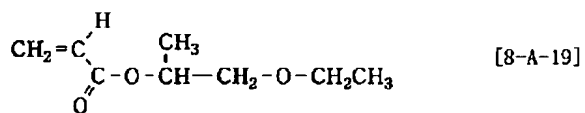
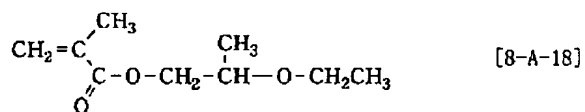
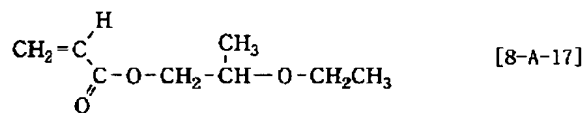
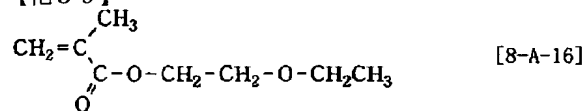


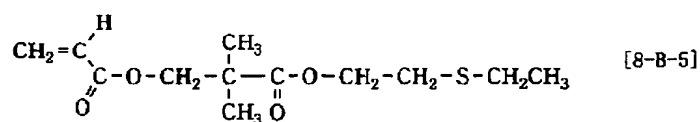
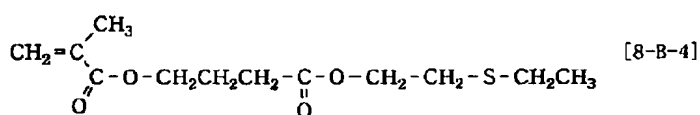
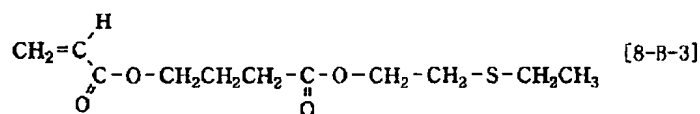
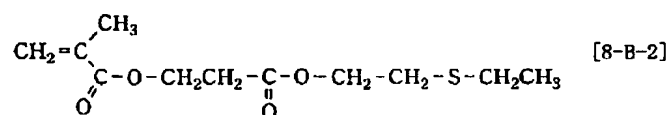
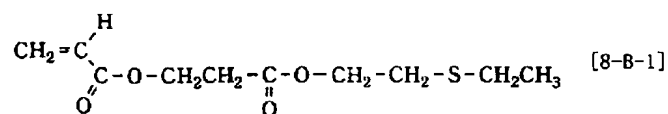
【 0 0 8 7 】

【 0 0 8 8 】

【 化 3 9 】

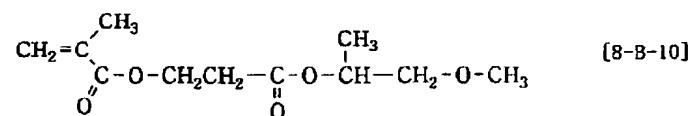
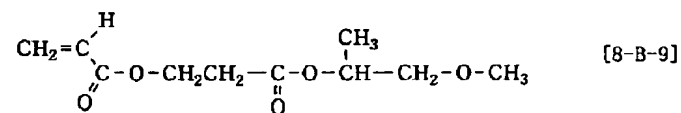
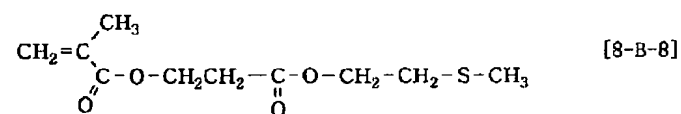
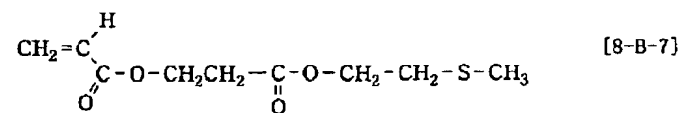
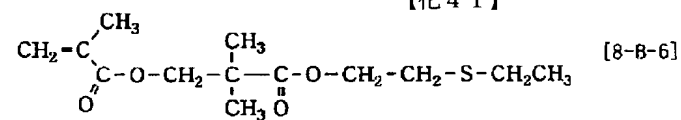
【 化 4 0 】





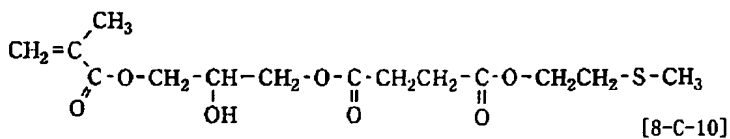
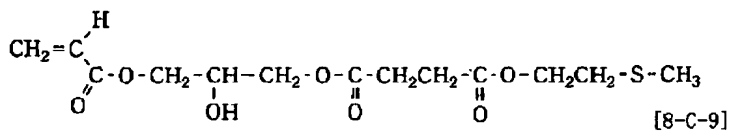
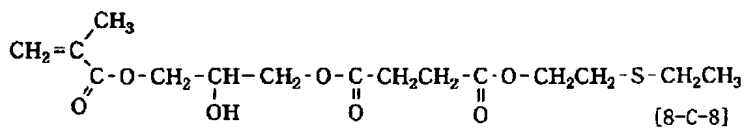
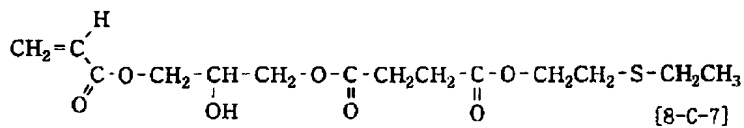
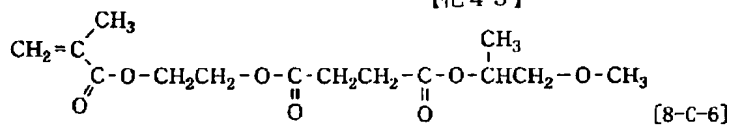
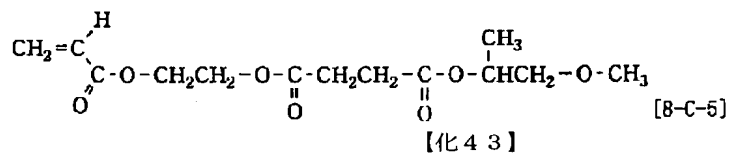
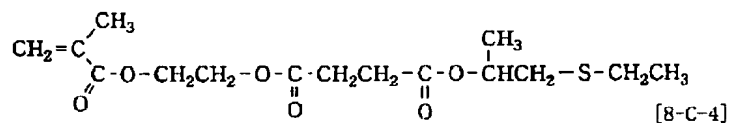
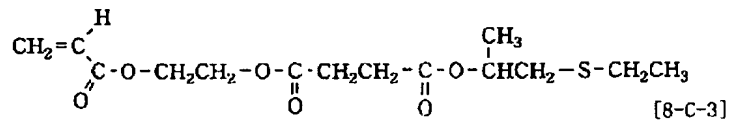
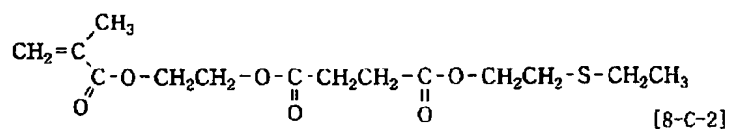
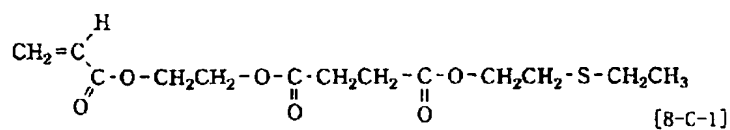
【 0 0 8 9 】

【 化 4 1 】



【 0 0 9 0 】

【 化 4 2 】

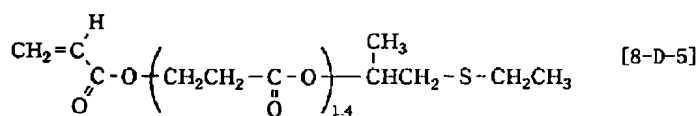
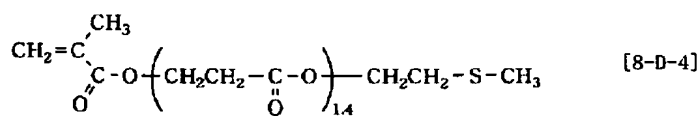
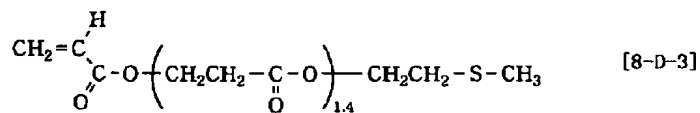
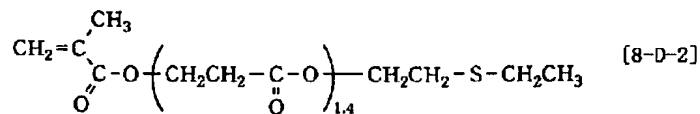
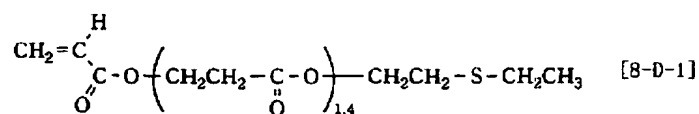


【 0 0 9 1 】

【化 4 3】

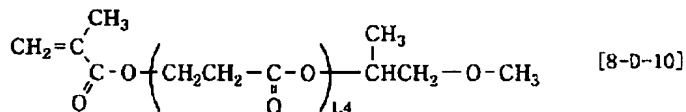
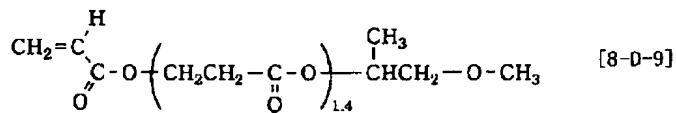
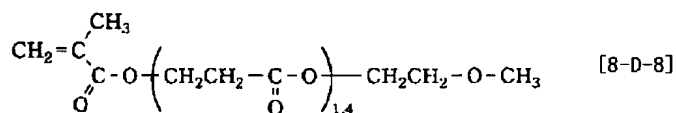
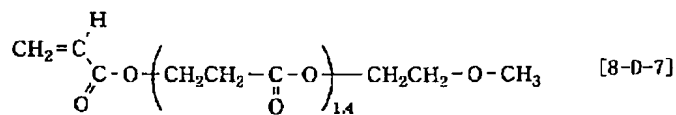
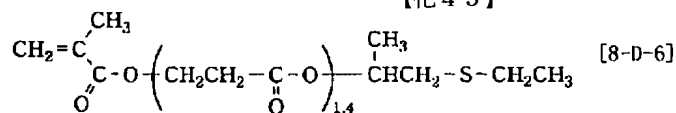
【 0 0 9 2 】

【化 4 4】



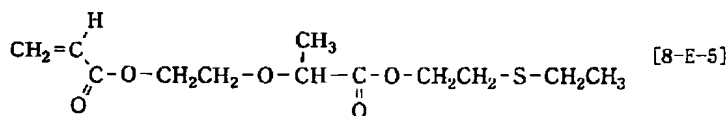
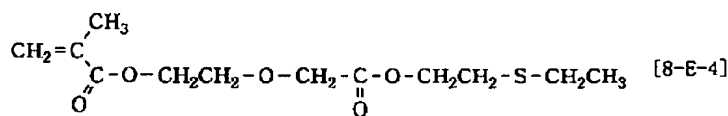
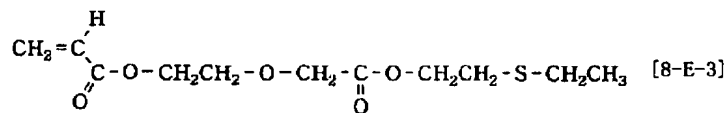
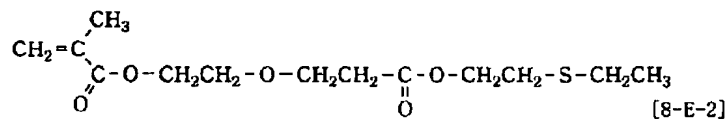
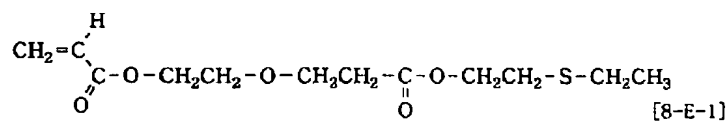
【0093】

【化 4 5】



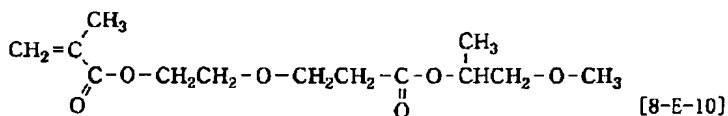
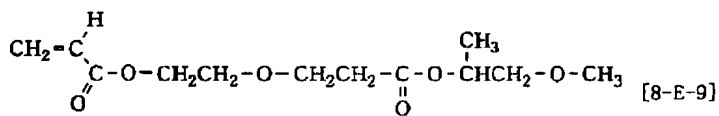
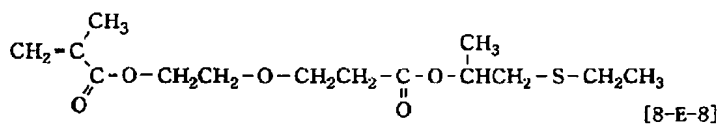
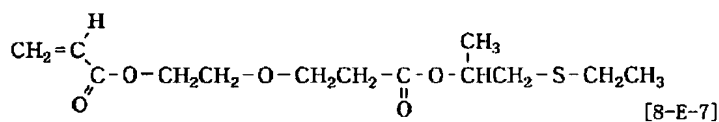
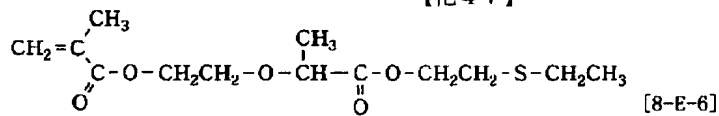
【0094】

【化 4 6】



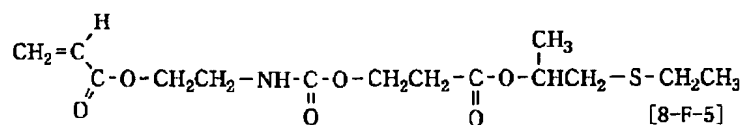
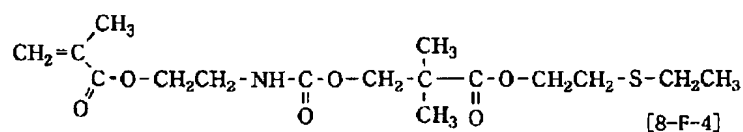
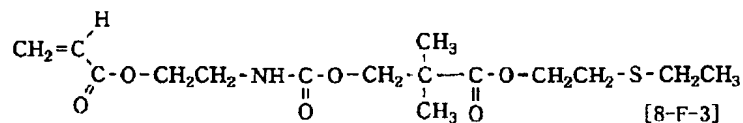
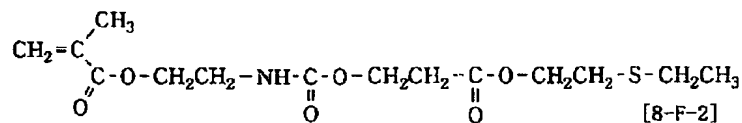
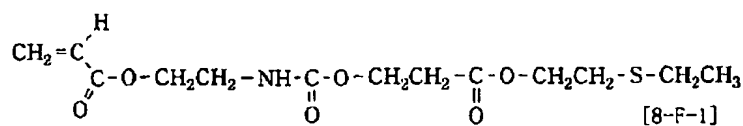
【0095】

【化 4 7】



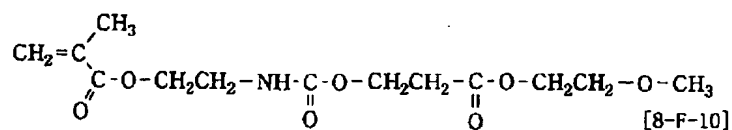
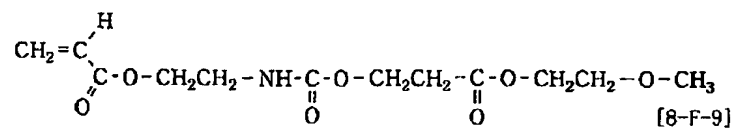
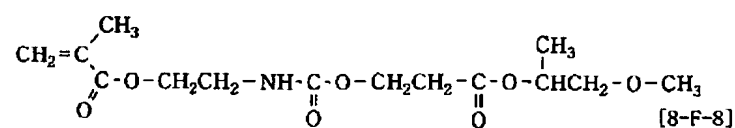
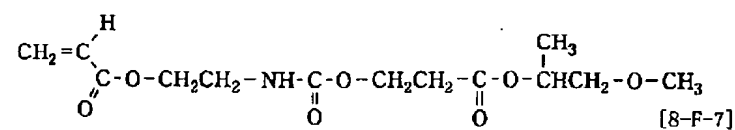
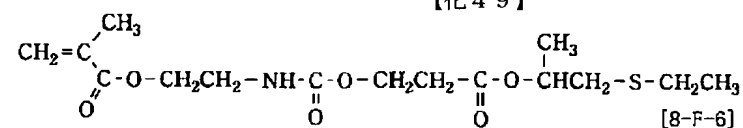
【 0 0 9 6 】

【化 4 8】



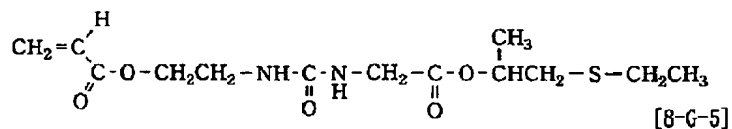
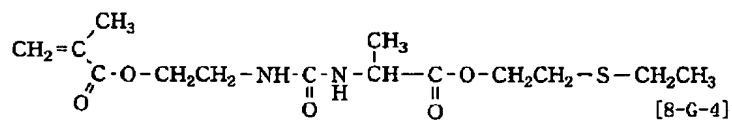
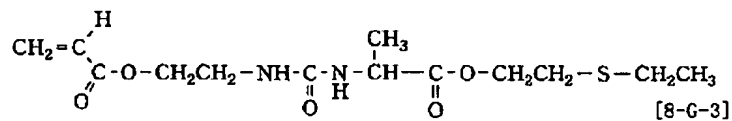
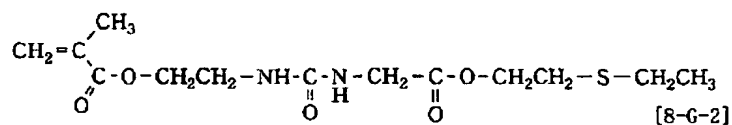
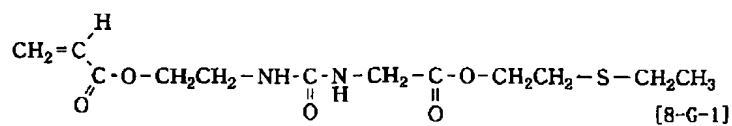
【0097】

【化 4 9】



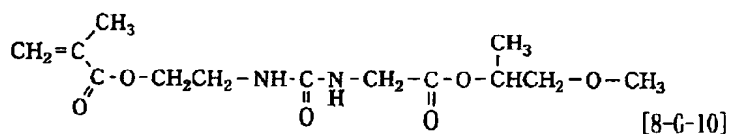
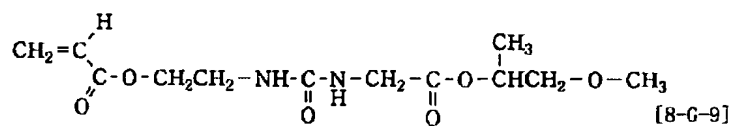
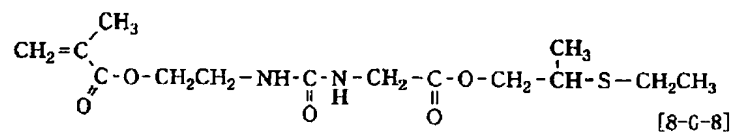
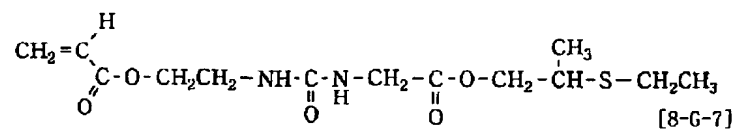
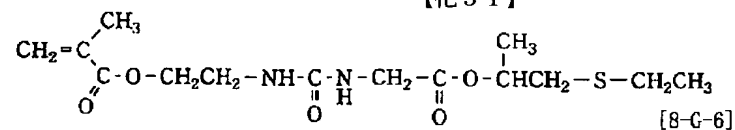
【0098】

【化50】



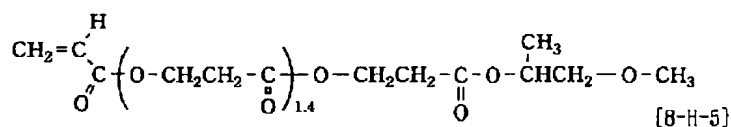
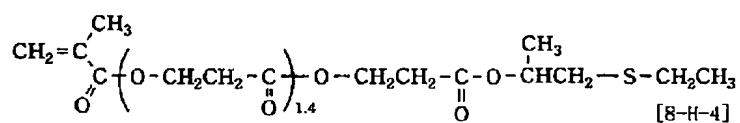
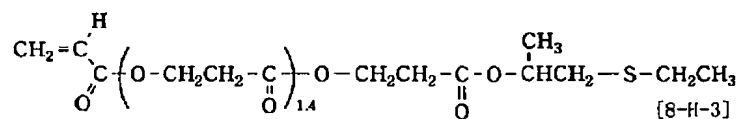
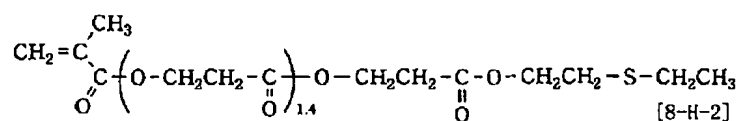
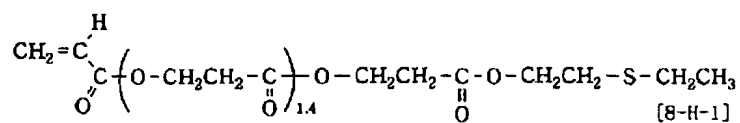
【 0 0 9 9 】

【化 5 1】



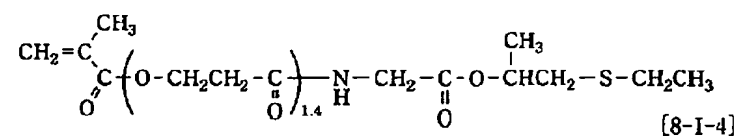
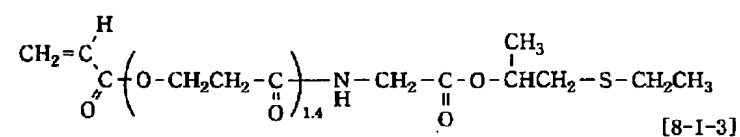
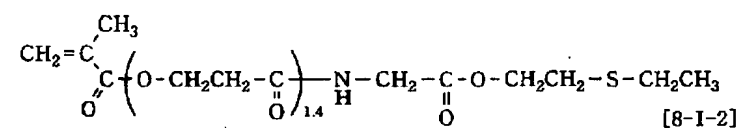
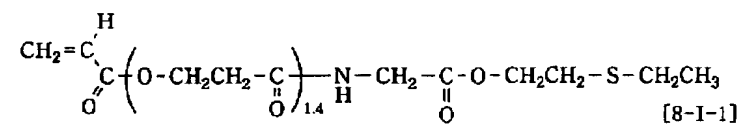
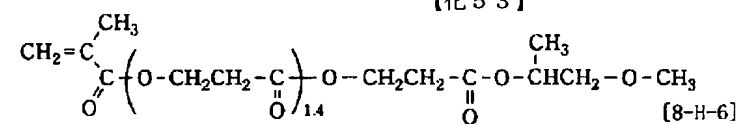
**【 0 1 0 0 】**

【化 5 2】



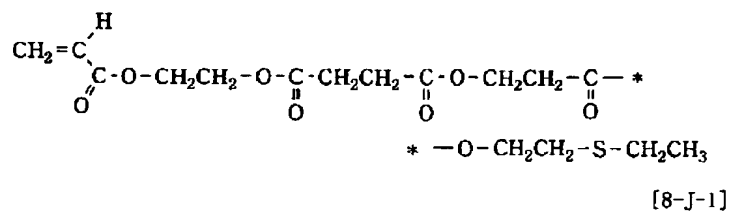
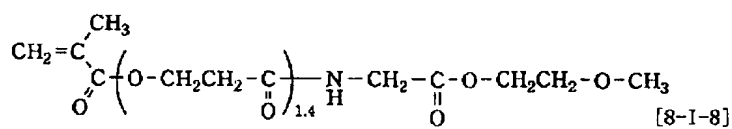
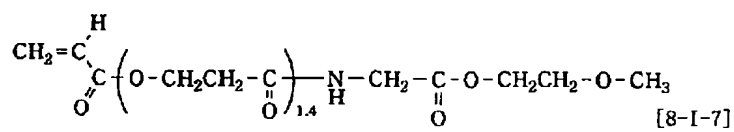
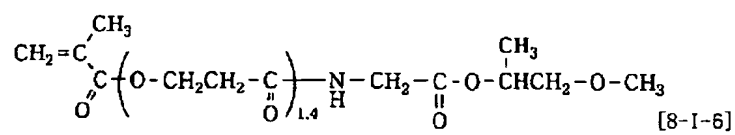
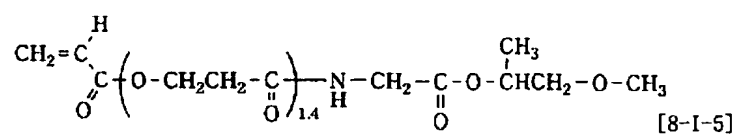
**【 0 1 0 1 】**

【化 5 3】



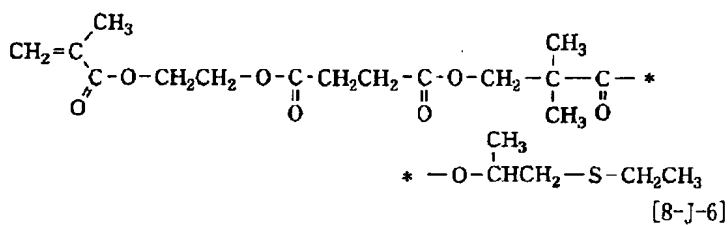
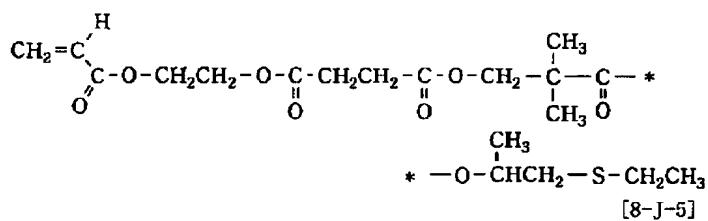
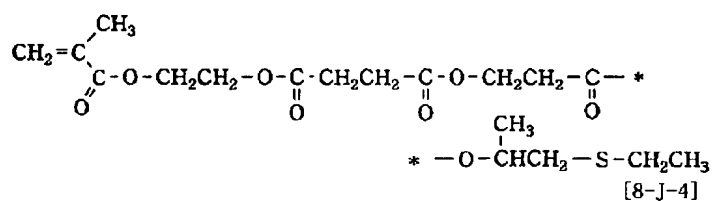
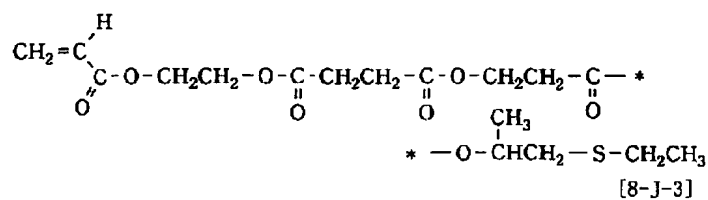
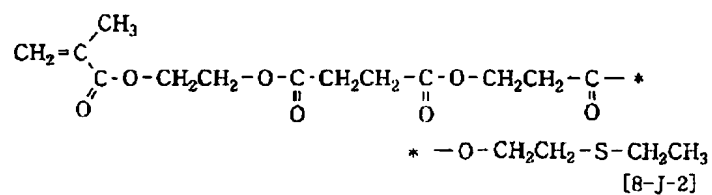
**【 0 1 0 2 】**

【化 5 4】



【 0 1 0 3 】

【 化 5 5 】

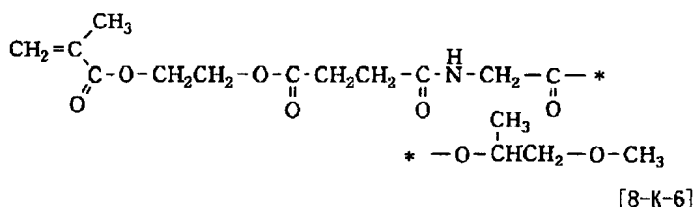
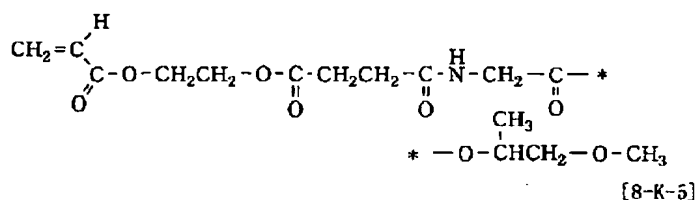
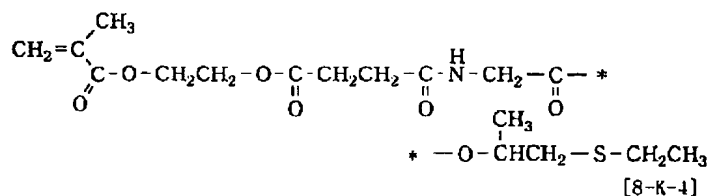
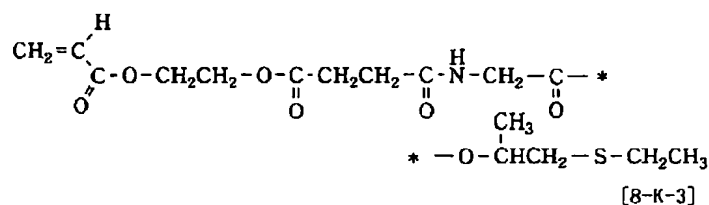


【 0 1 0 4 】

【 化 5 6 】



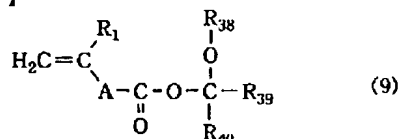
【化 5 7】



【0106】③下記一般式(9)で表される単量体

【 0 1 0 7 】

【化58】



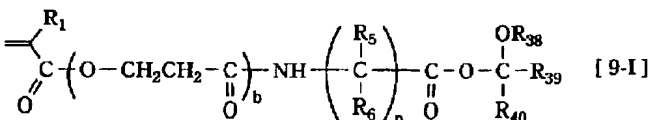
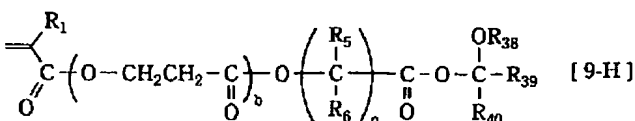
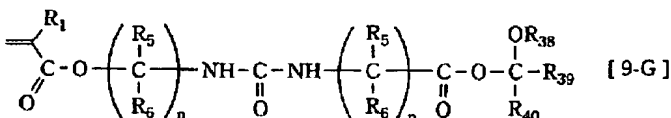
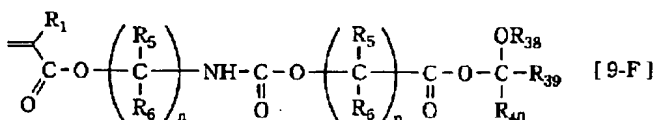
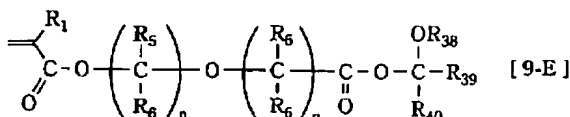
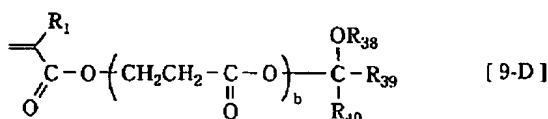
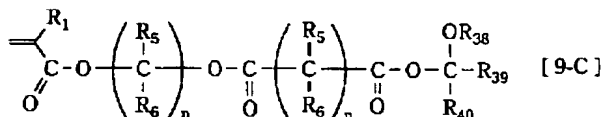
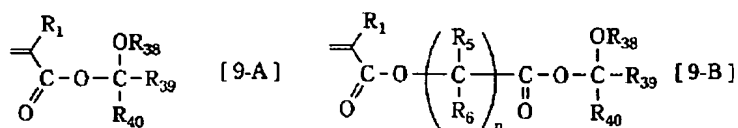
【0108】(式中、R<sub>1</sub>、Aは前記と同義である。R<sub>38</sub>はアルキル基、環状アルキル基、又は置換アルキル基を表す。R<sub>39</sub>、R<sub>40</sub>は、同じでも異なっているでもよく、水素原子又はアルキル基を表すが、R<sub>39</sub>とR<sub>40</sub>のうち少なくとも1つは水素原子である。R<sub>38</sub>とR<sub>39</sub>あるいはR<sub>40</sub>とが結合して環を形成してもよい。一般式(9)中のR<sub>38</sub>のアルキル基としては、炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基である。R<sub>39</sub>、R<sub>40</sub>が示すアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、より好ましくはメチ

ル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基である。R<sup>38</sup>の環状アルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

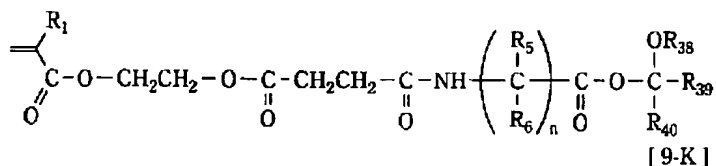
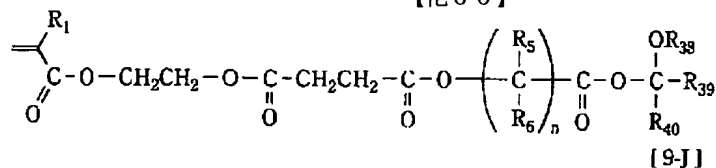
【0109】R<sub>38</sub>の置換アルキル基としては、上記アルキル基に、置換基として水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を有するものが挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものが挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができ、R<sub>38</sub>とR<sub>39</sub>あるいはR<sub>40</sub>のうち二つが結合して酸素原子とともに形成する環としては、例えば、テトラヒドロフランル基、テトラヒドロピラニル基等が挙げられる。以下に一般式(9)で示される単量体の内好ましいものとして、一般式(9-A)～(9-K)で表される単量体を挙げることができる。

**【 0 1 1 0 】**

【化 5 9】



【化60】



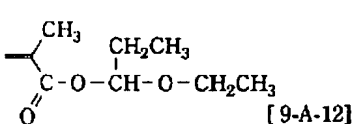
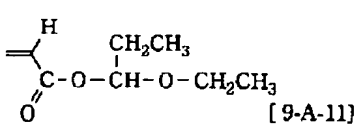
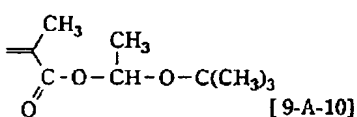
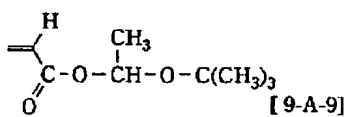
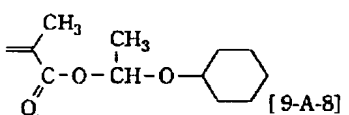
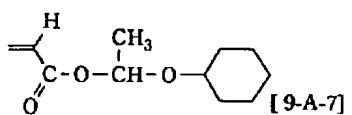
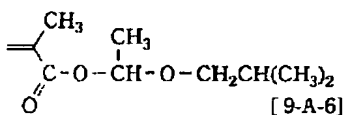
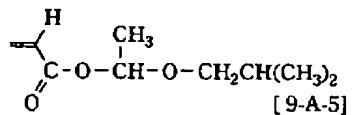
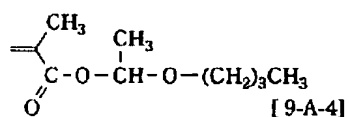
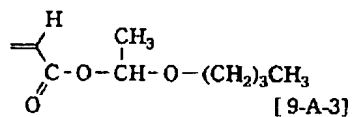
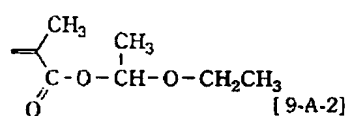
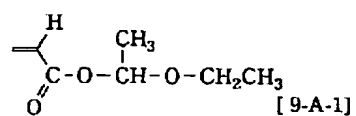
【0111】

【0112】上記一般式において、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_{38} \sim \text{R}_{40}$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $n$ 、 $b$ は、各々上記と同義である。以下に一般式(9)で示される単量体の具体例を示す。ただ

し、これらは本発明の内容を限定するものではない。

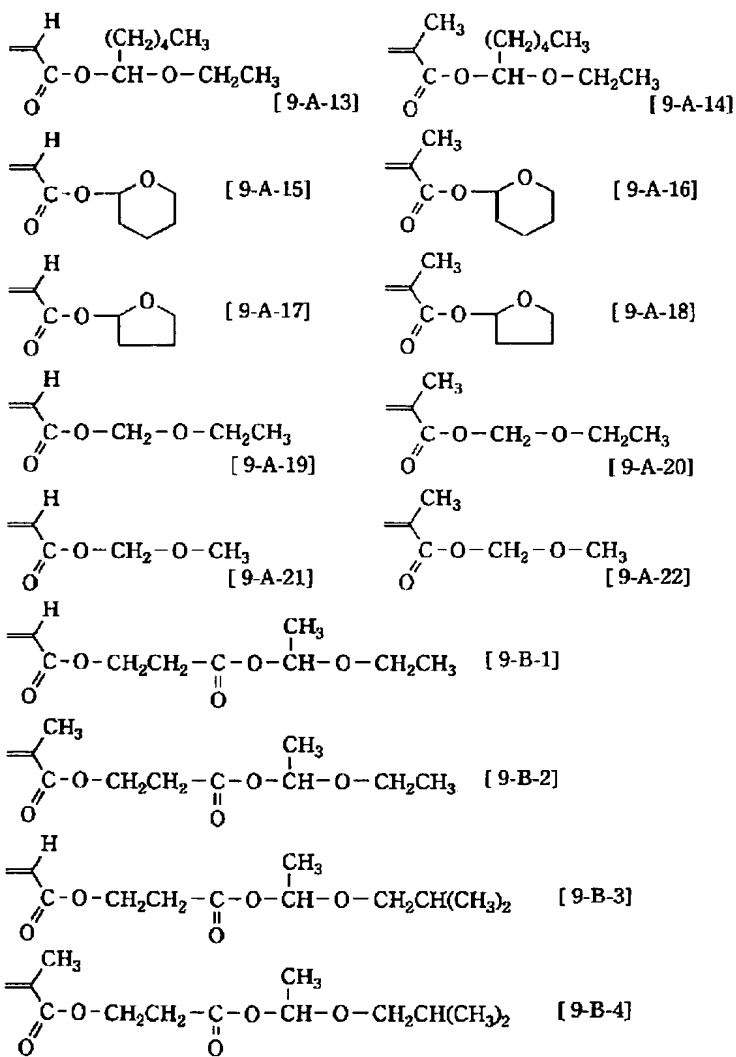
【0113】

【化61】



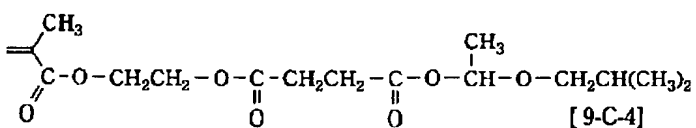
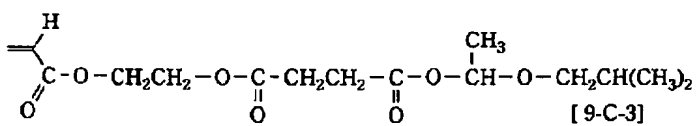
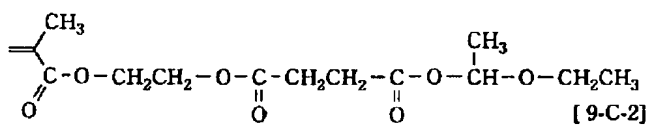
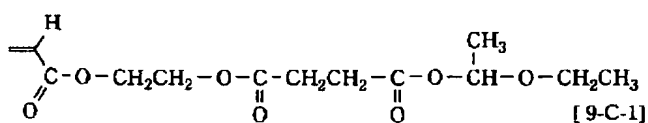
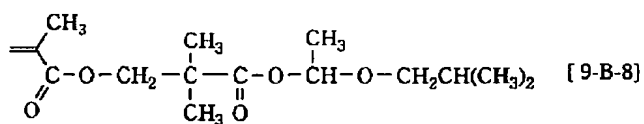
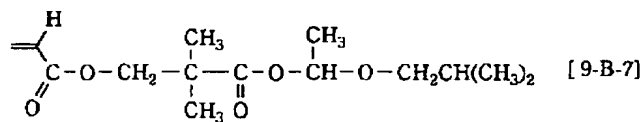
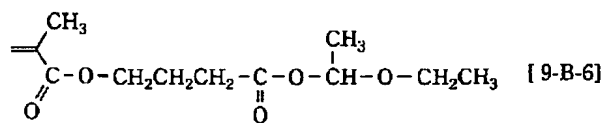
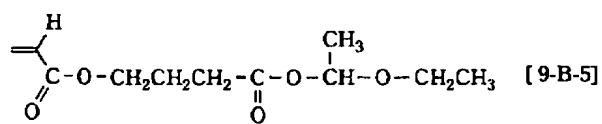
【 0 1 1 4 】

【 化 6 2 】



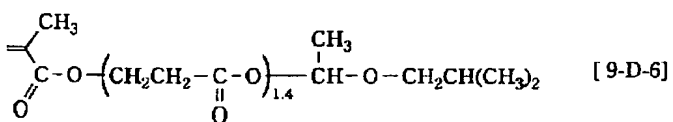
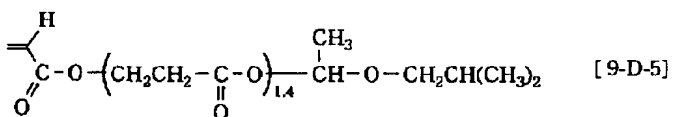
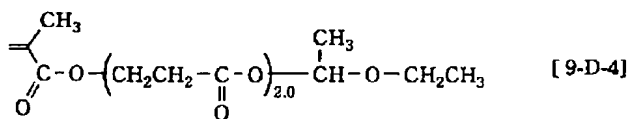
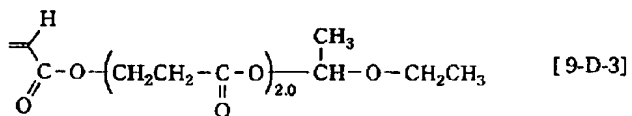
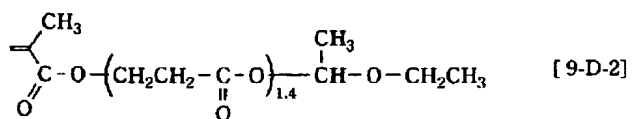
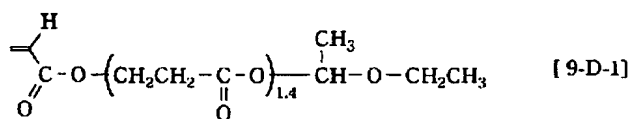
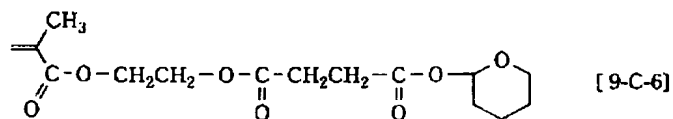
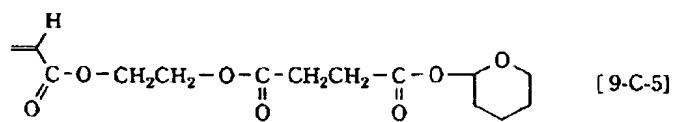
【 0 1 1 5 】

【 化 6 3 】



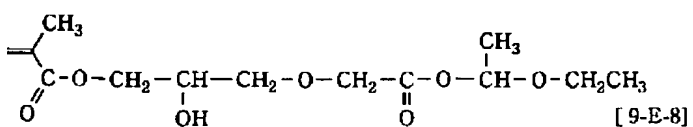
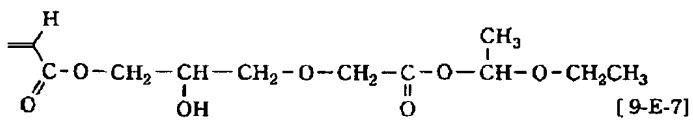
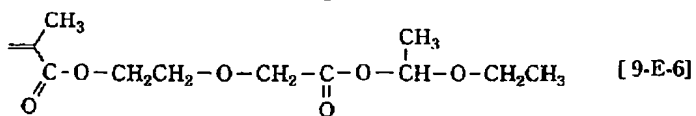
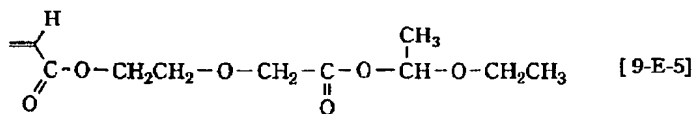
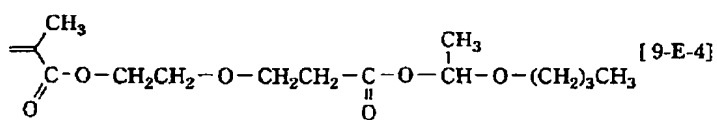
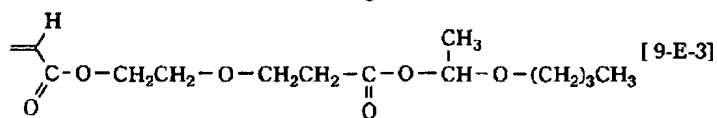
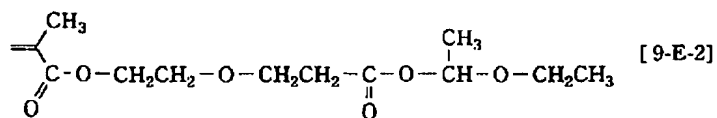
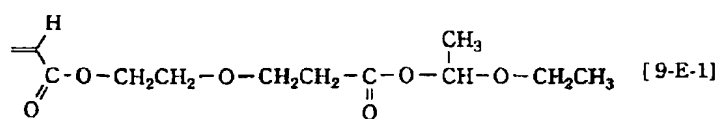
【化 6 4】

【0 1 1 6】



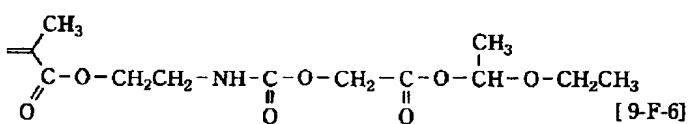
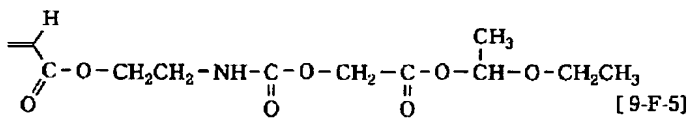
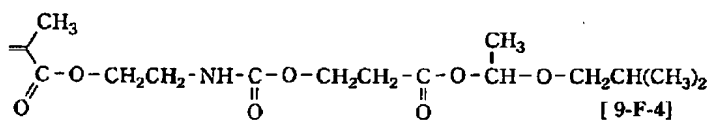
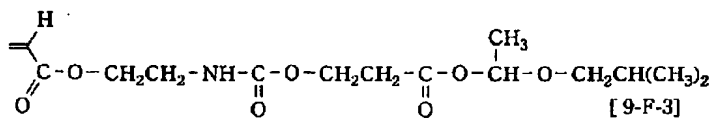
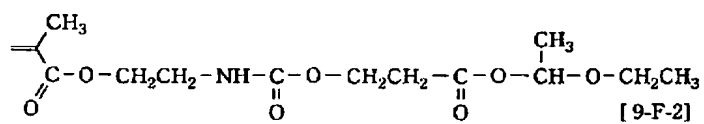
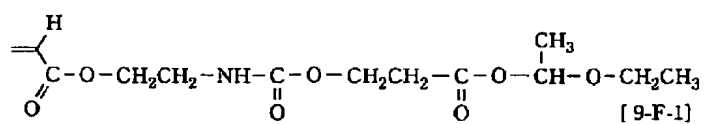
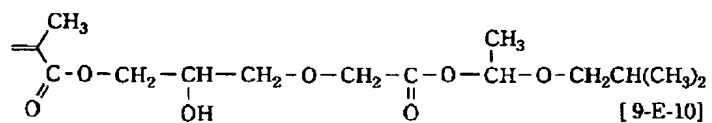
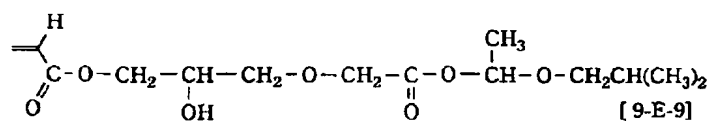
【 0 1 1 7 】

【 化 6 5 】



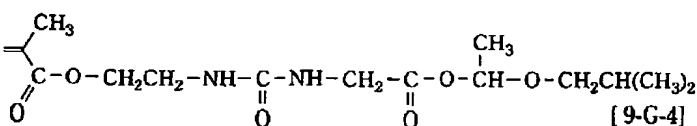
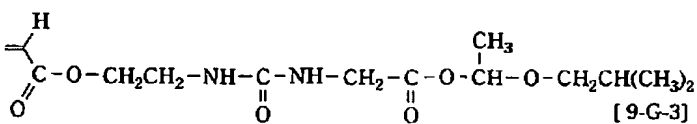
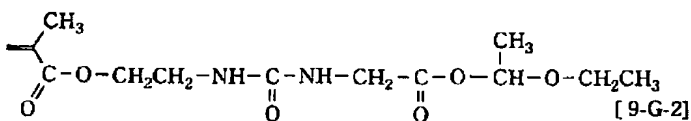
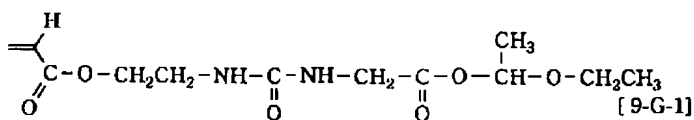
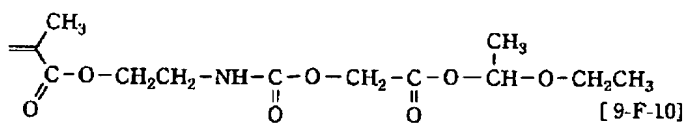
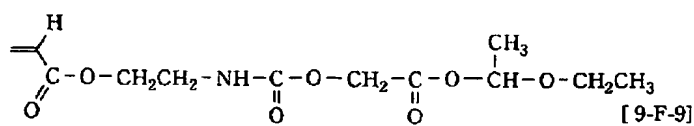
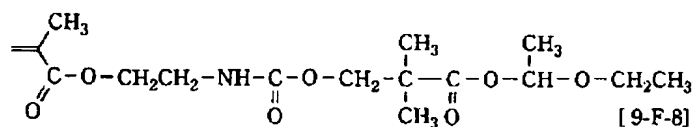
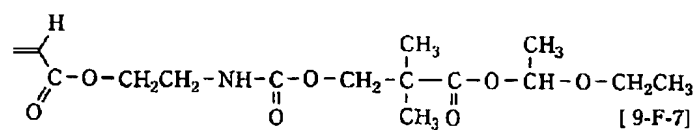
【化 6 6】

【0 1 1 8】



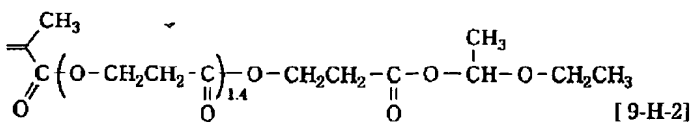
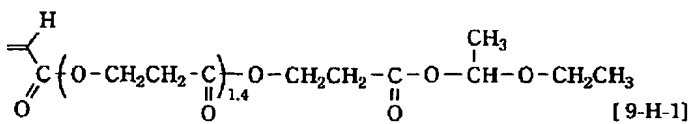
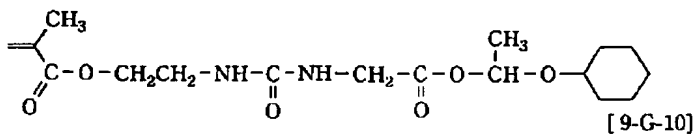
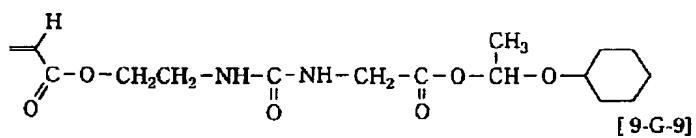
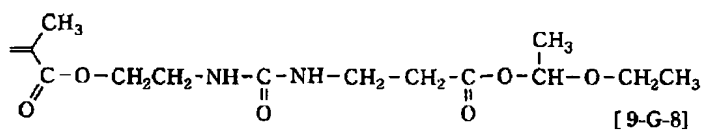
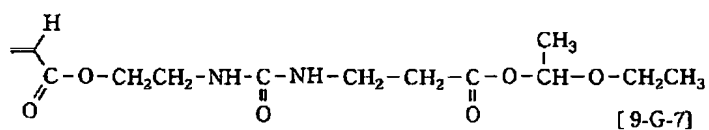
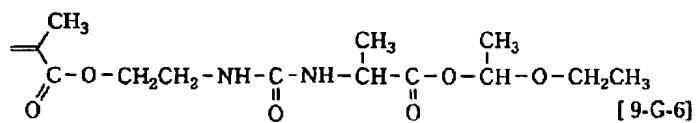
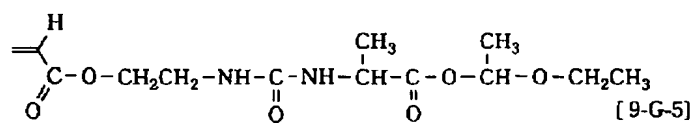
**【 0 1 1 9 】**

【化 6 7】



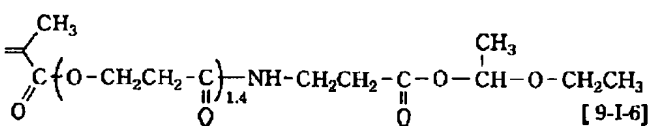
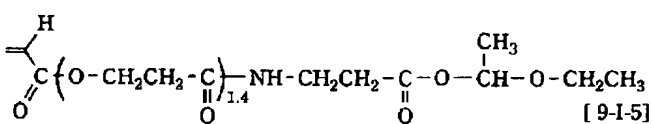
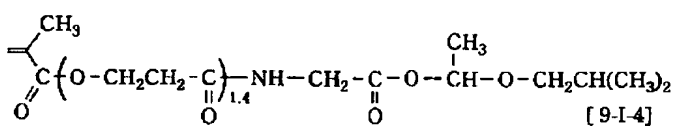
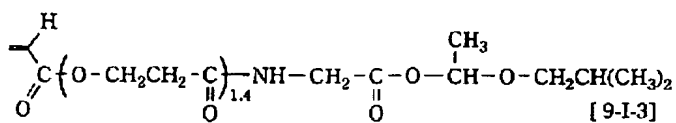
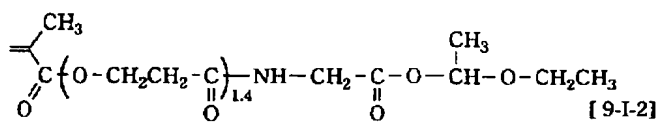
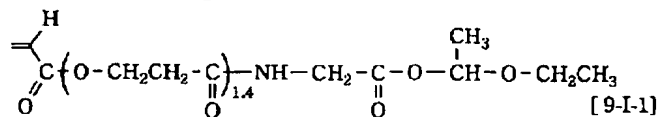
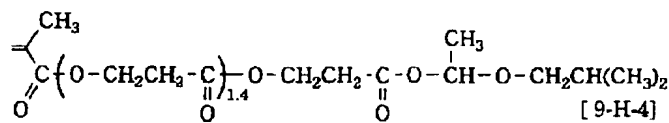
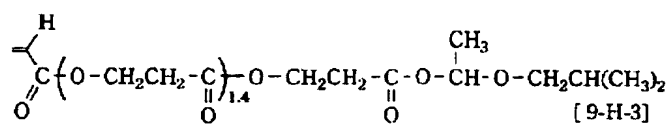
【化 6 8】

【 0 1 2 0 】



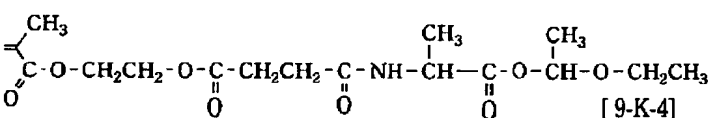
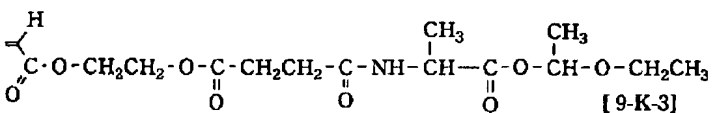
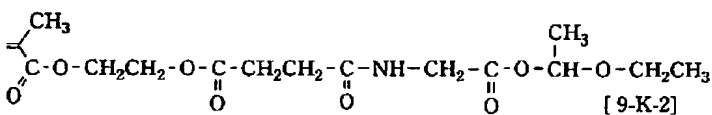
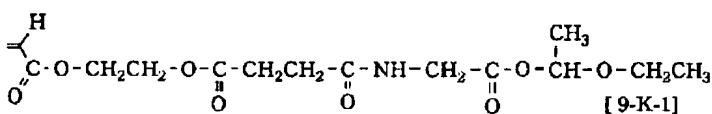
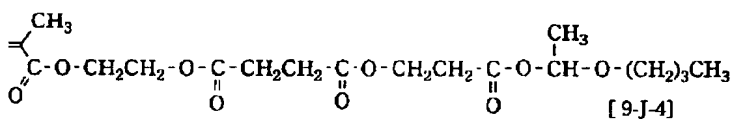
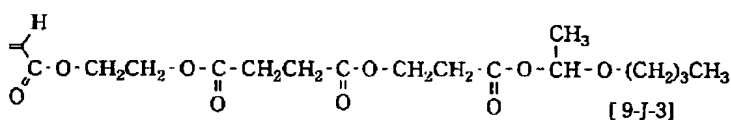
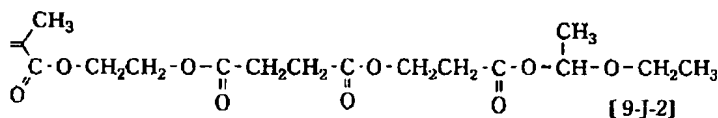
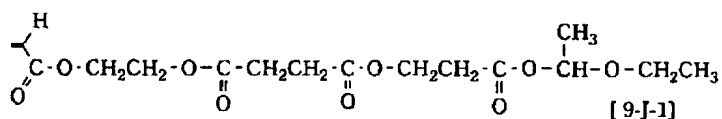
【化 6 9】

【0121】



【 0 1 2 2 】

【 化 7 0 】

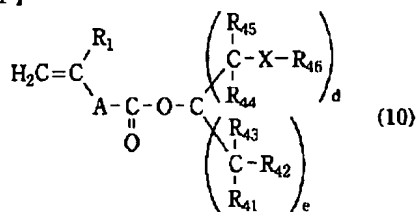


【0123】上記一般式(9)で示される単量体の具体例のうち、〔9-A-15〕、〔9-A-16〕等のような環状アセタールエステルは好ましくなく、これら以外のものが好ましい。

【0124】④下記一般式(10)で示される単量体

【0125】

【化71】



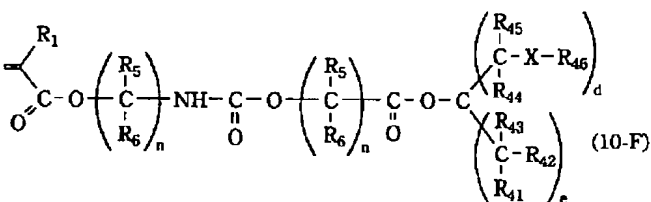
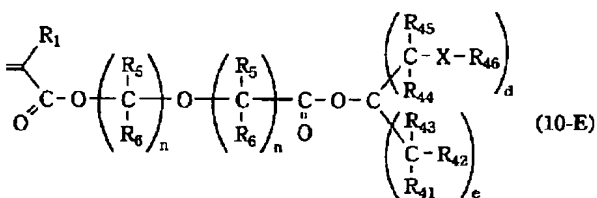
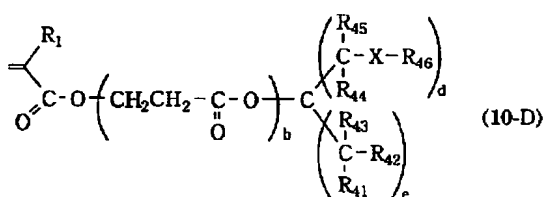
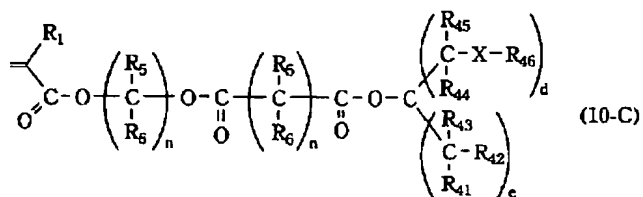
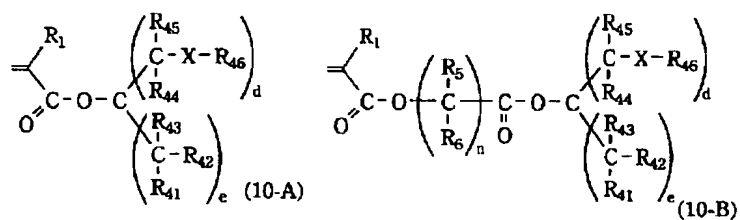
【0126】式(10)中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{A}$ は前記と同義である。 $\text{R}_{41} \sim \text{R}_{43}$ は同じでも異なってもよく水素原子又はアルキル基を表す。また、 $\text{R}_{44}$ 及び $\text{R}_{45}$ は同じでも異な

ってもよく水素原子、アルキル基又は $-\text{X}-\text{R}_{46}$ 基を表し、 $\text{R}_{46}$ は水素原子又はアルキル基で、 $\text{X}$ は、酸素原子又は硫黄原子である。 $d$ は1、2又は3、 $e$ は、0、1又は2、 $d$ と $e$ の和は3を表す。)

$\text{R}_{41} \sim \text{R}_{46}$ が示すアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基である。一般式(10)で示される単量体の内好ましいものとしては、以下の一般式〔10-A〕～〔10-K〕で表される単量体を挙げることができる。

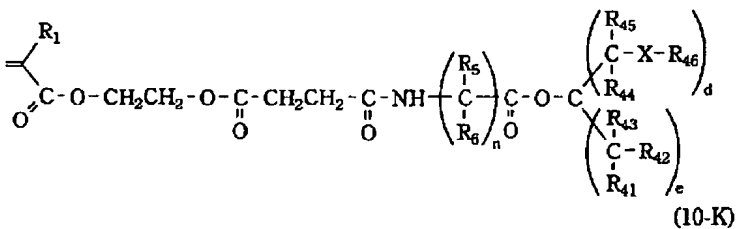
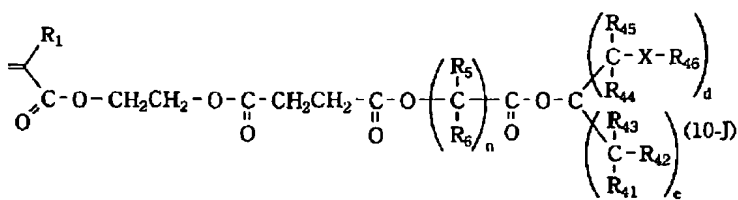
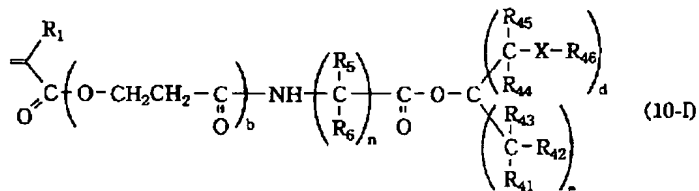
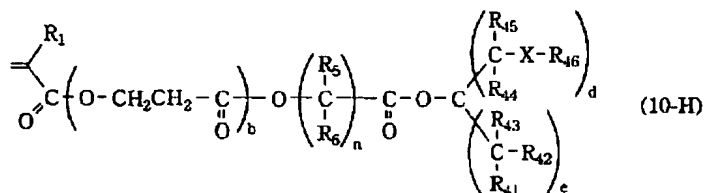
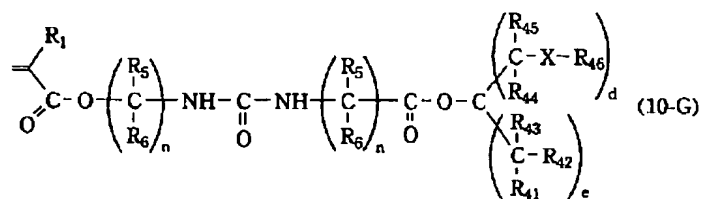
【0127】

【化72】



【0128】

【化73】

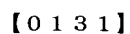


【0129】上記一般式において、X、R<sub>41</sub>～R<sub>46</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、d、e、nは、各々上記と同義である。bは1～3の数を表す。以下に一般式(10)で示される単量体の具体例を示す。ただし、これらは本発明の内容を

限定するものではない。

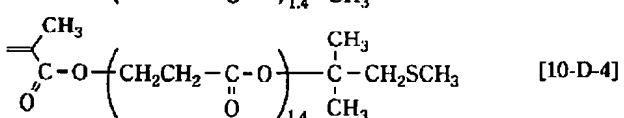
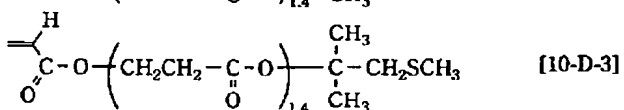
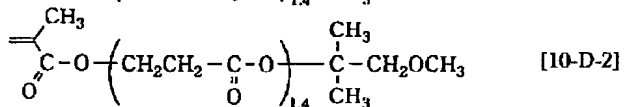
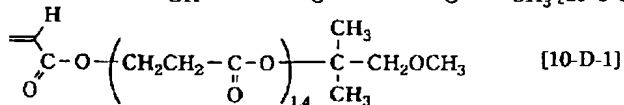
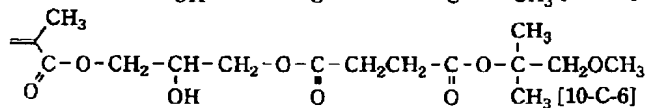
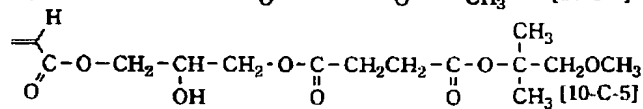
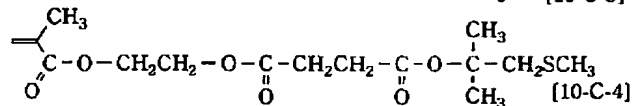
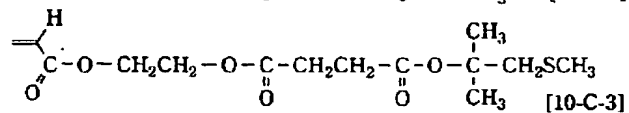
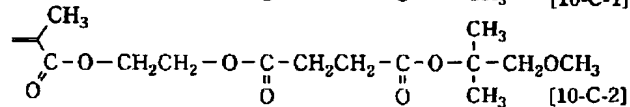
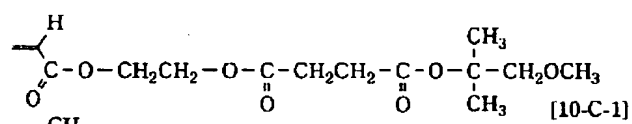
【0130】

【化74】



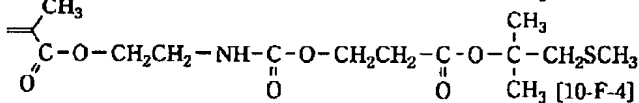


【化 7 6】

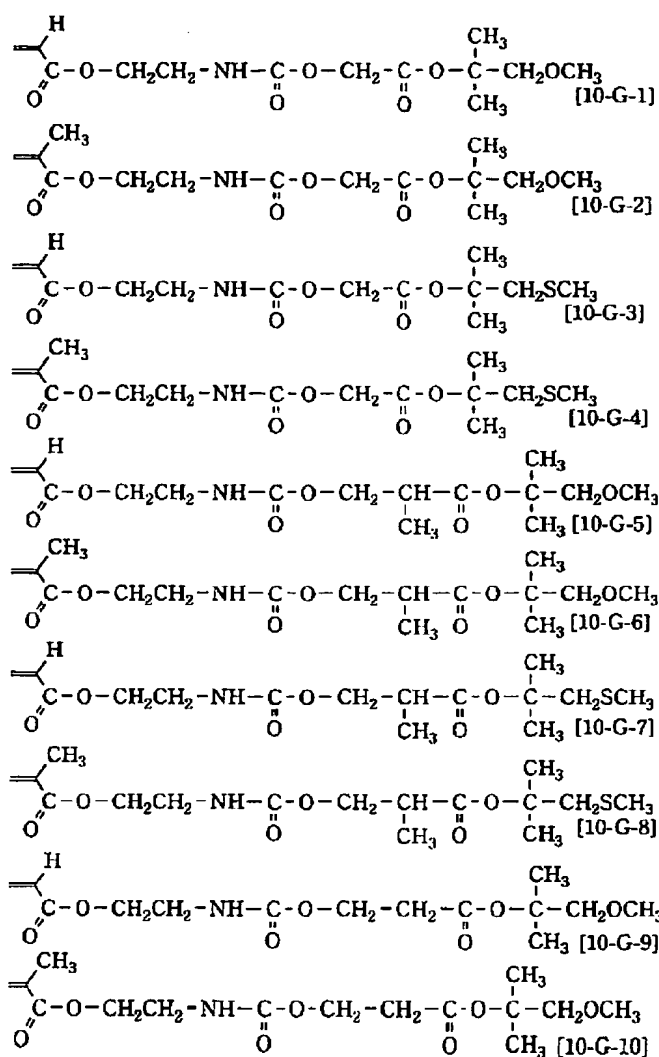


【0133】

【化77】

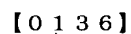


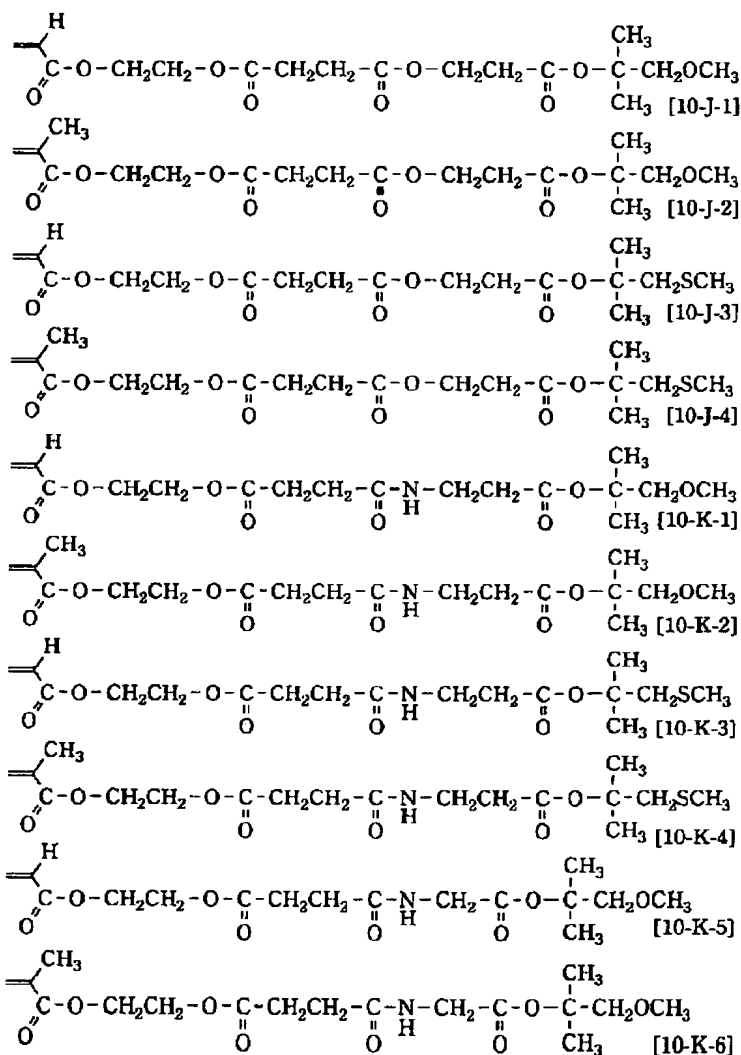
【化 7 8】



【化 7 9】

**【 0 1 3 5 】**

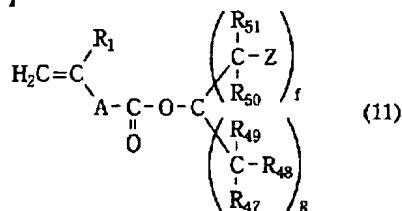




【0137】⑤下記一般式(11)で示される単量体

【0138】

【化81】

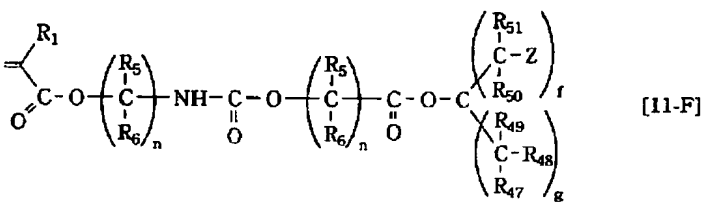
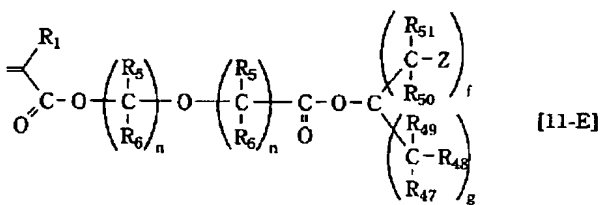
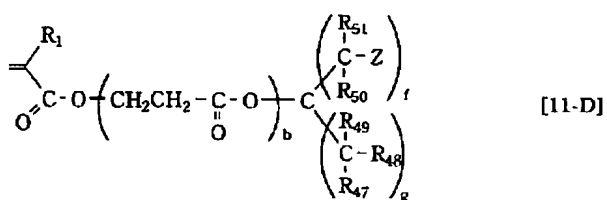
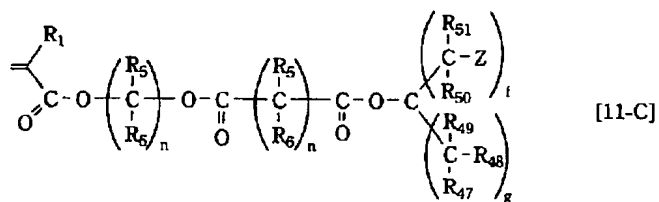
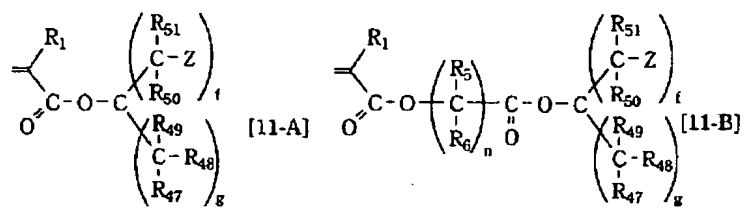


【0139】式(11)中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{A}$ は前記と同義である。 $\text{R}_{47} \sim \text{R}_{49}$ は同じでも異なってもよく水素原子又はアルキル基を表す。また、 $\text{R}_{50}$ 及び $\text{R}_{51}$ は同じでも異なってもよく水素原子、アルキル基又はハロゲン原子を表し、 $\text{Z}$ は、ハロゲン原子である。 $f$ は1、2又は3、 $g$

は、0、1又は2、 $f$ と $g$ の和は3を表す。 $\text{R}_{47} \sim \text{R}_{51}$ が示すアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基である。 $\text{X}$ 、 $\text{R}_{50}$ 及び $\text{R}_{51}$ のハロゲン原子は、塩素原子、臭素原子又はフッ素原子である。一般式(11)で示される単量体の内好ましいものとしては、以下の一般式[11-A]～[11-K]で表される単量体を挙げることができる。

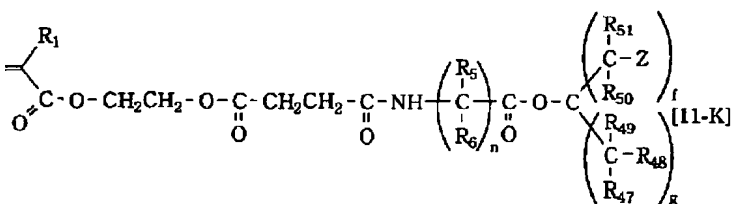
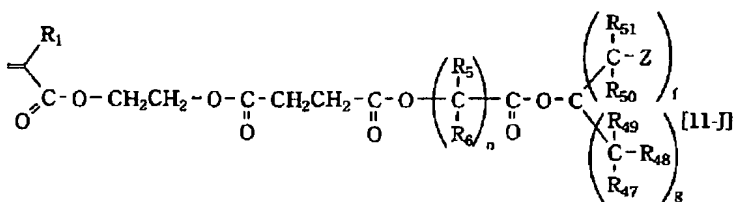
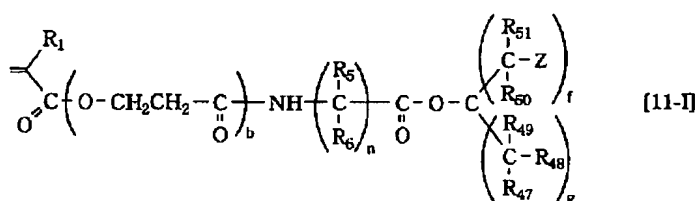
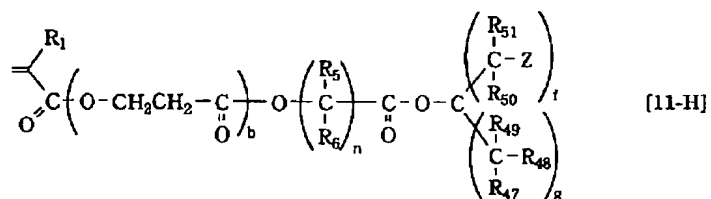
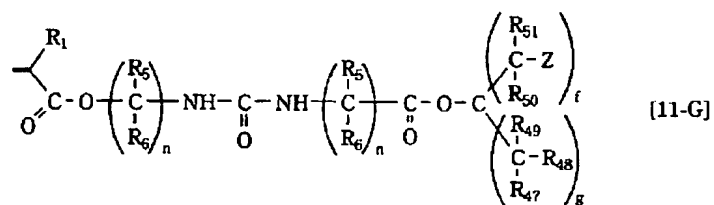
【0140】

【化82】



【 0 1 4 1 】

【 化 8 3 】

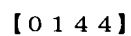


【0142】上記一般式において、 $\text{R}_{47} \sim \text{R}_{51}$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $n$ 、 $f$ 、 $g$ は、各々上記と同義である。 $b$ は1～3の数を表す。以下に一般式(11)で示される単量体の具体例を示す。ただし、これらは本発明の内容を限定

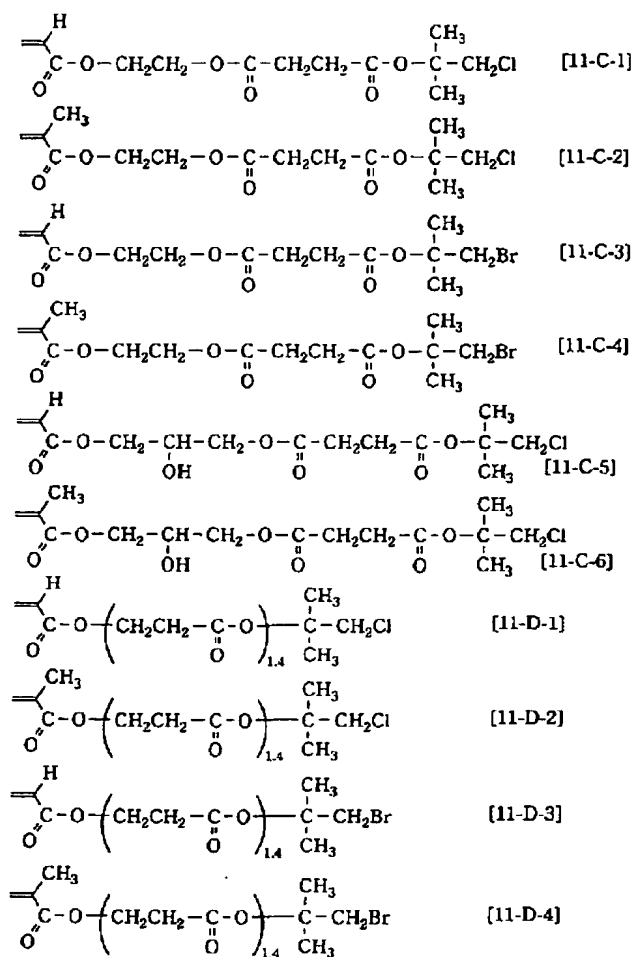
するものではない。

【0143】

【化84】

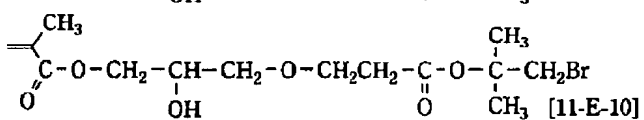
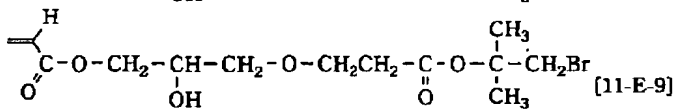
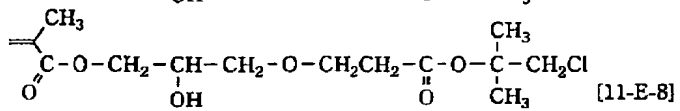
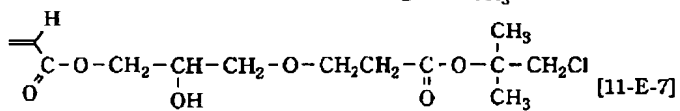
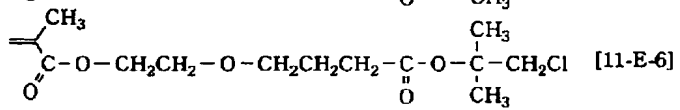
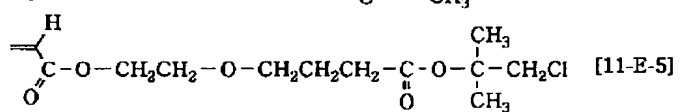
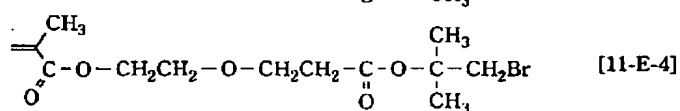
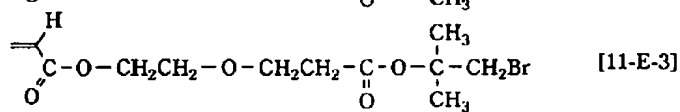
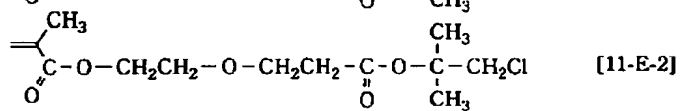
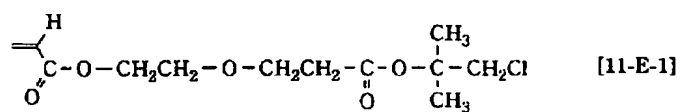


【化 8 5】



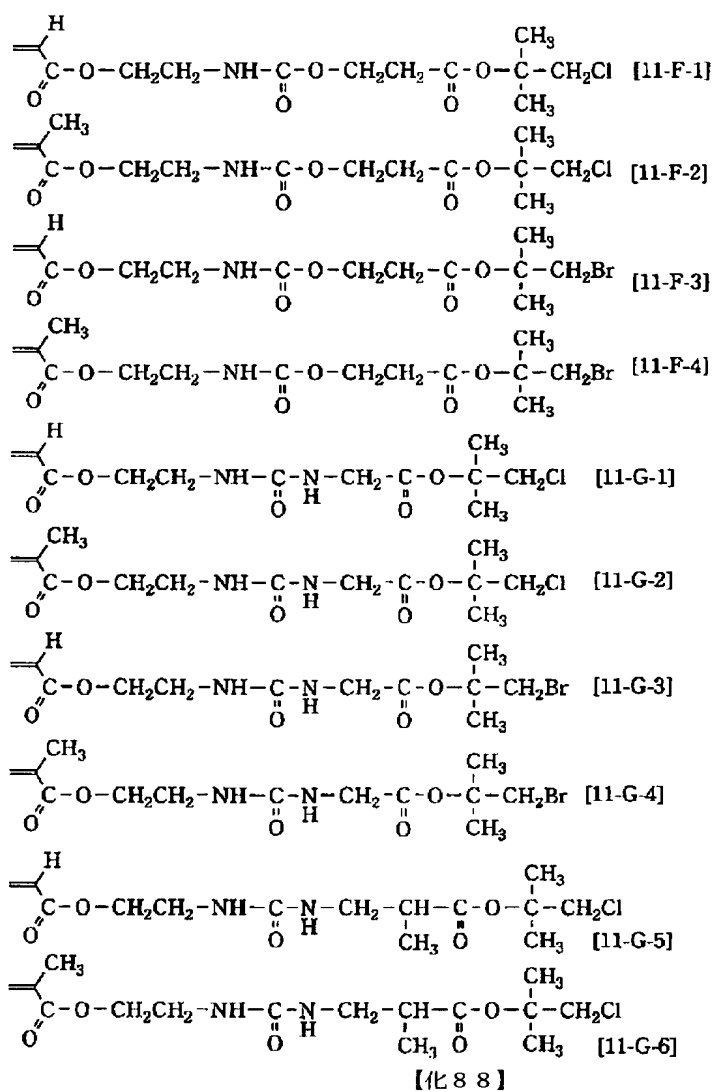
【 0 1 4 5 】

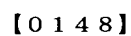
【化 8 6】



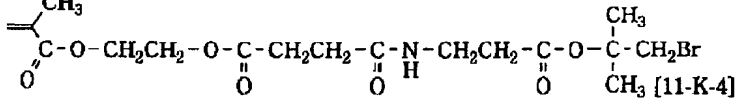
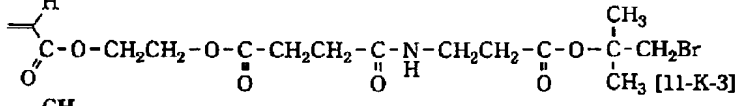
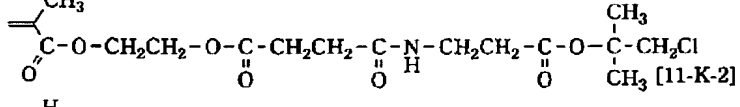
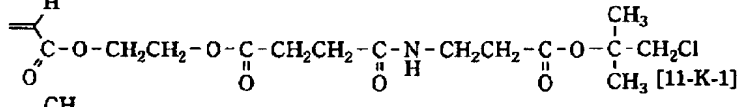
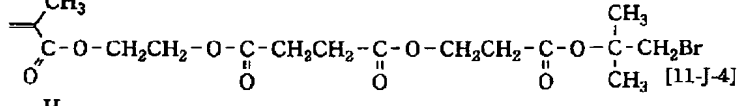
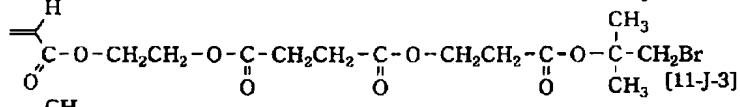
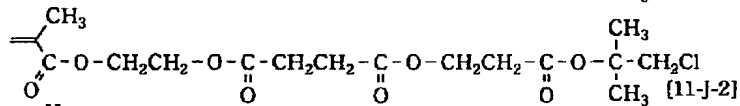
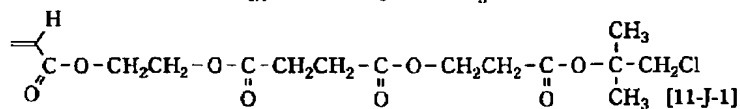
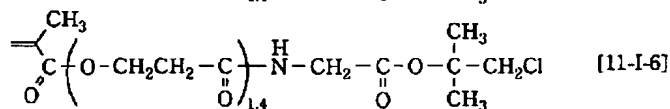
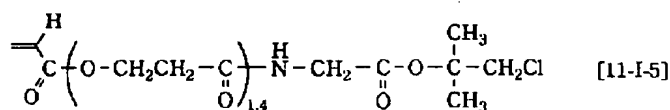
【 0 1 4 6 】

【化 8 7】



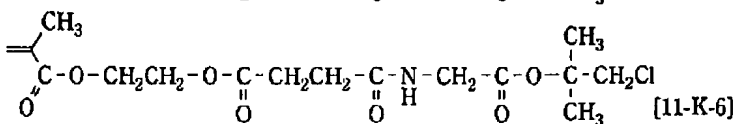
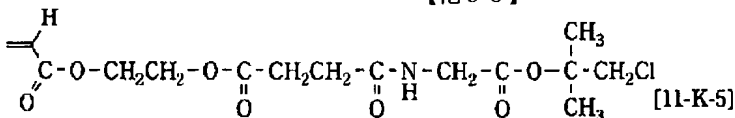


【化 8 9】



【0149】

【化90】

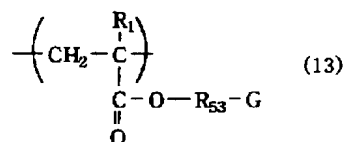
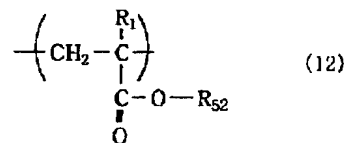


【0150】 上記の中で、酸分解性基含有の単量体としては、一般式(7-B)～(7-D)で示される単量体、一般式〔9-B〕～〔9-G〕で示される単量体、及び一般式(10)で示される単量体及び $\alpha$ -ブチルエステル、 $\alpha$ -アミルエステル等の3級アルキルエステルを含むものが好ましい。

【0151】 次に、本発明におけるB)の樹脂は、脂肪族環状炭化水素部位を有する単量体の繰り返し単位を含有することが好ましい。脂肪族環状炭化水素部位を有する単量体の繰り返し単位は、例えば下記一般式(12)あるいは(13)で表される。

【0152】

【化91】

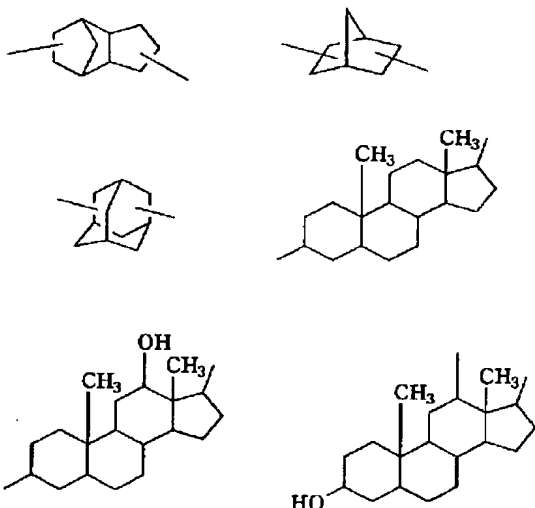


【0153】式中、 $R_1$  は前記と同義である。 $R_{52}$  は1価の脂肪族環状炭化水素置換基よりなる群から選択された置換基を表す。 $R_{53}$  は2価の脂肪族環状炭化水素部位を含有する連結基よりなる群から選択された連結基を表す。 $G$ は、 $\text{COOH}$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{COOR}_{54}$  又は $\text{OR}_{54}$  よりなる群から選択された置換基を表す。

【0154】 $R_{52}$  の1価の脂肪族環状置換基としては、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノルボルナンエポキシ基、シクロヘキシル基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基等を挙げることができる。 $R_{53}$  の2価の脂肪族環状部位を含有する連結基の脂肪族環状部位としては以下のような部分構造を挙げることができる。

【0155】

【化92】

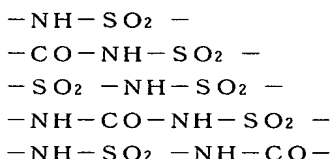


【0156】また上記脂肪族環状部位とエステル残基あるいは $G$ 基をつなぐ $R_{53}$  内の連結基としては単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基等の2価の有機連結基を挙げることができる。ただし、連結基は1つあるいは2つ以上を組み合わせ用いることができる。 $R_{54}$  は $t$ -ブチル基、 $t$ -アミル基等の3級アルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラン基、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  等のアルコキシエチル基、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$  等のアルコキシメチル基等の酸の作用により分解する置換基よりなる群から選択

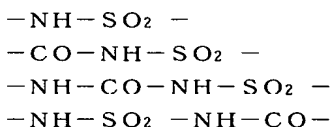
された置換基を表す。

【0157】また、本発明におけるB)の樹脂において、上記単量体以外に、親水性基を有する単量体に相当する繰り返し単位及びアルカリ可溶性基を有する単量体に相当する繰り返し単位のうち、少なくともいずれか一方を含有することが好ましい。これにより、レジストの基板への密着性が有効に発現できる。

【0158】アルカリ可溶性基（酸性基）としては、具体的にはカルボキシル基、スルホン酸基あるいは、次の部分構造をアルカリ可溶性基として含む基が挙げられる。



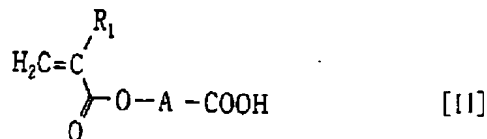
【0159】上記のアルカリ可溶性基の中でも、カルボキシル基、スルホン酸基あるいは、次の部分構造をアルカリ可溶性基として含む基が好ましい。



【0160】アルカリ可溶性基の中でも、カルボキシル基、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-$  を含む基が更に好ましい。上記アルカリ可溶性基としてカルボキシル基を有する単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸あるいは下記一般式〔II〕で表される単量体が挙げられる。これらの中では下記一般式〔II〕で表される単量体が特に好ましい。

【0161】

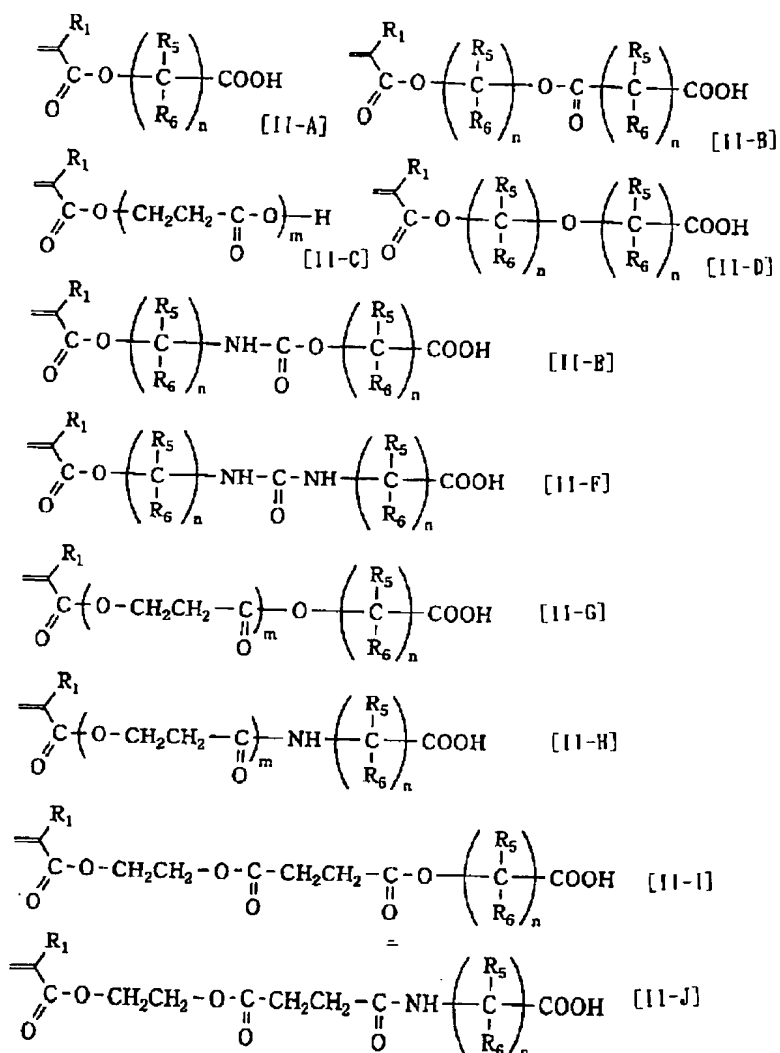
【化93】



【0162】一般式〔II〕中、 $R_1$  及びAは前記と同義である。本発明において、上記一般式〔II〕で表される繰り返し構造単位としては、具体的には下記一般式〔II-A〕～〔II-J〕で表される繰り返し構造単位が挙げられる。

【0163】

【化94】

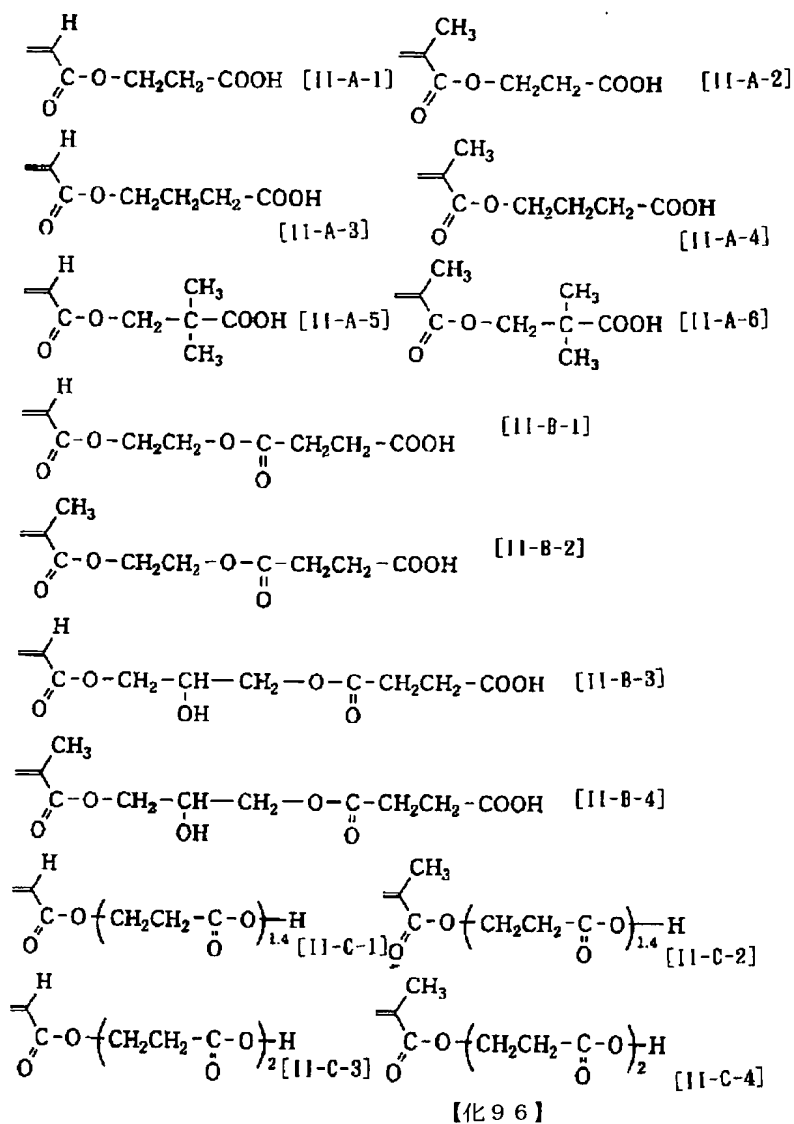


【0164】上記式中のR<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、nは前記と同義であり、mは1～3の数を表す。更に上記一般式〔II〕で表される繰り返し構造単位的具体例を以下に挙げる。しかしながら、本発明の内容がこれらに限定されるもので

はない。

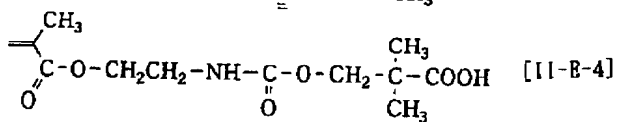
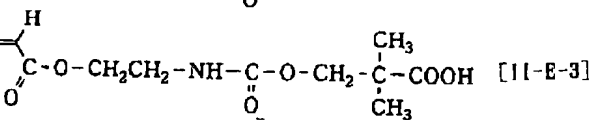
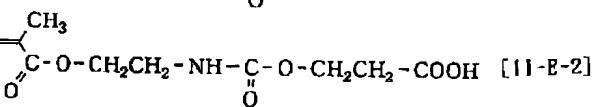
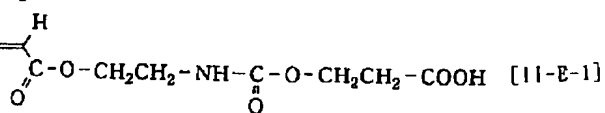
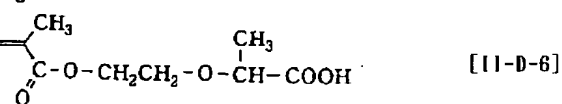
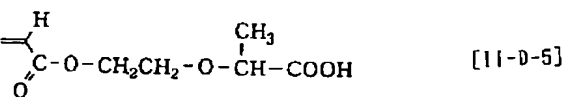
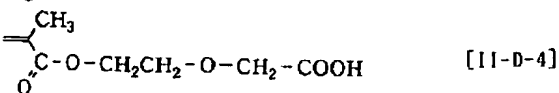
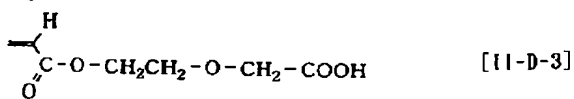
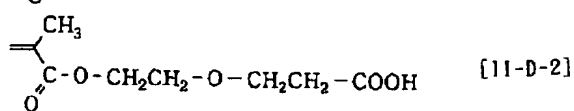
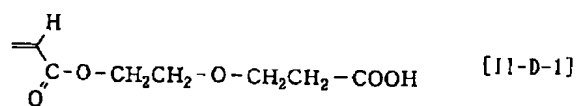
【0165】

【化95】



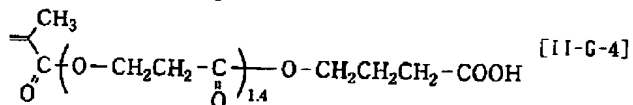
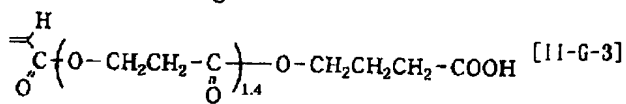
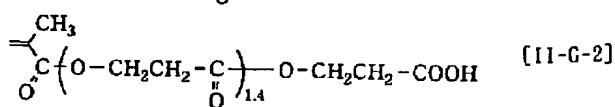
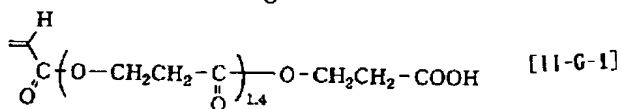
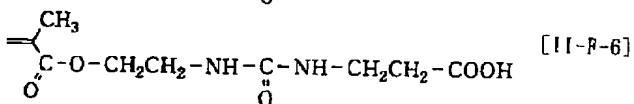
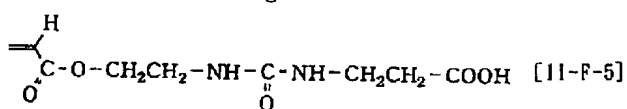
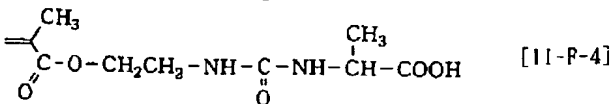
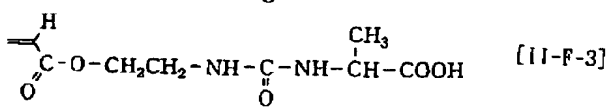
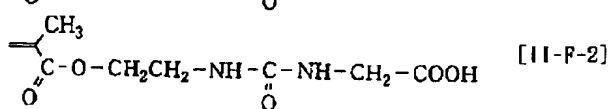
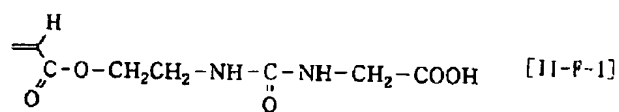
【0166】

【化96】



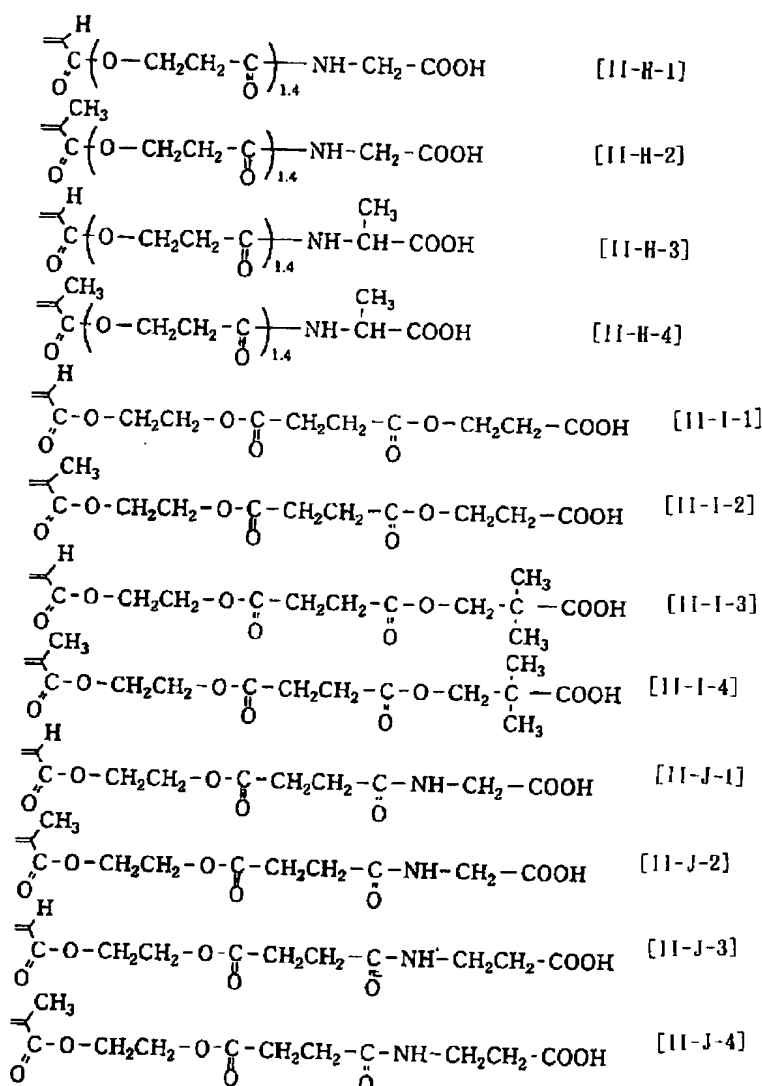
【 0 1 6 7 】

【 化 9 7 】



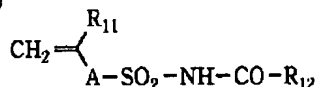
【0168】

【化98】



【0169】上記アルカリ可溶性基として $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-$ を含む基を有する単量体としては、下記一般式(1)又は(2)で示される単量体が好ましい。

(1)

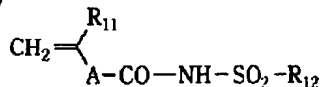


【0171】式(1)、(2)中、Aは前記と同義である。R<sub>11</sub>は、水素原子又はアルキル基を表す。R<sub>12</sub>はアルキル基、置換アルキル基、環状アルキル基、置換環状アルキル基を表す。R<sub>11</sub>のアルキル基としては上記R<sub>1</sub>のものと同様の具体例を挙げることができる。R<sub>12</sub>のアルキル基としては、炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基である。R<sub>12</sub>の環状アルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキ

【0170】

【化99】

(2)



シル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基等を挙げることができる。

【0172】上記R<sub>12</sub>のアルキル基、環状アルキル基の更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものが挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることが

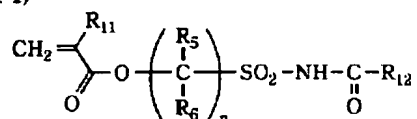
でき、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。上記一般式 (1) あるいは (2) で示される単量体の好ましいものとしては、下記一般式 (1-1) ~ (1-4) 及び一般式 (2-1) ~ (2-11)

を挙げることができる。

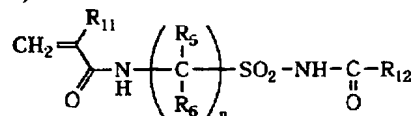
【0173】

【化100】

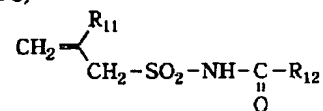
(1-1)



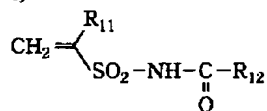
(1-2)



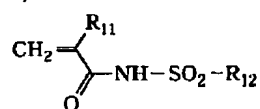
(1-3)



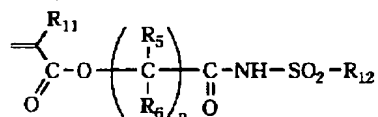
(1-4)



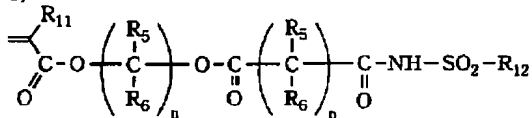
(2-1)



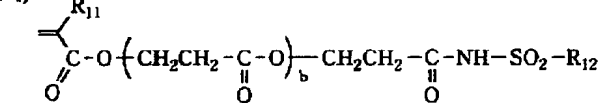
(2-2)



(2-3)



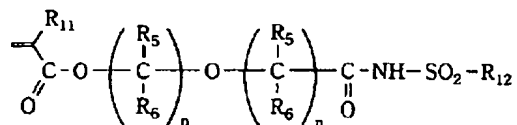
(2-4)



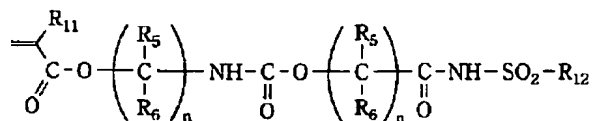
【0174】

【化101】

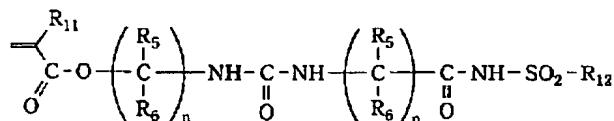
(2-5)



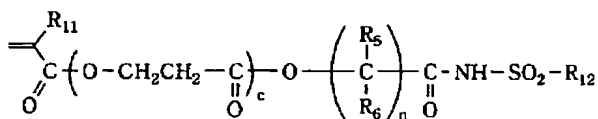
(2-6)



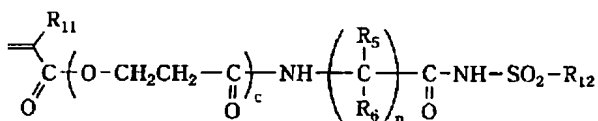
(2-7)



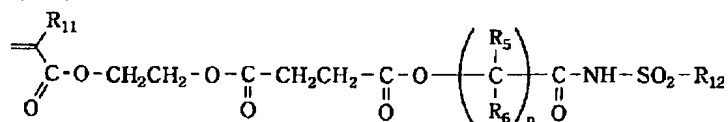
(2-8)



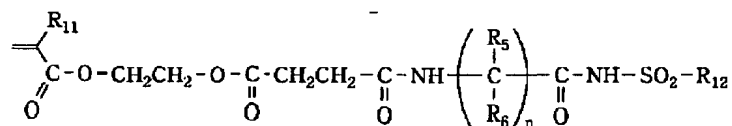
(2-9)



(2-10)



(2-11)

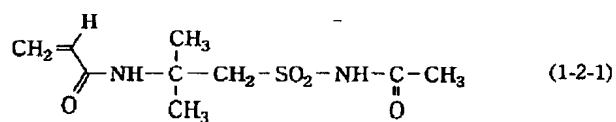
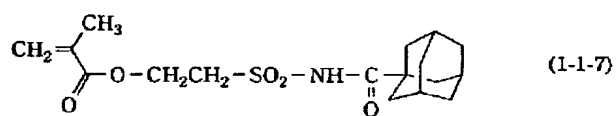
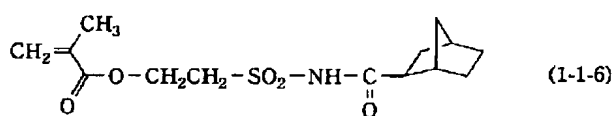
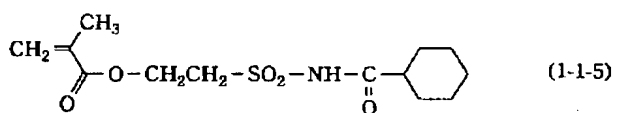
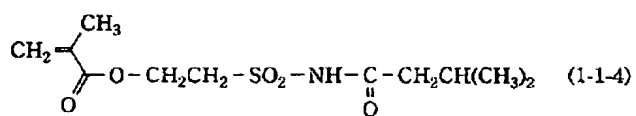
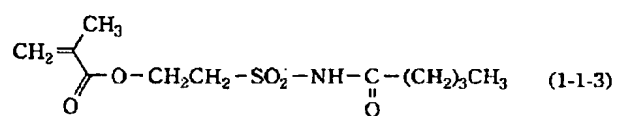
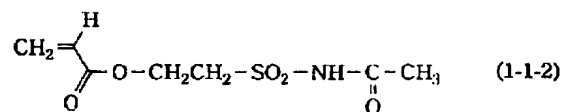
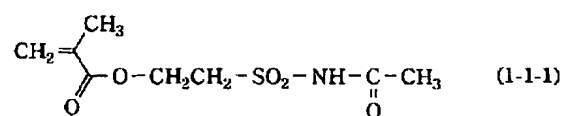


【0175】上記式において、 $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $n$ は上記と同義である。 $b$ 、 $c$ は1～3の数を表す。上記一般式(1)あるいは(2)で示される単量体の具体例を下記に示すが、本発明の内容がこれらに限定

されるものではない。

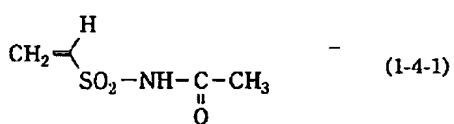
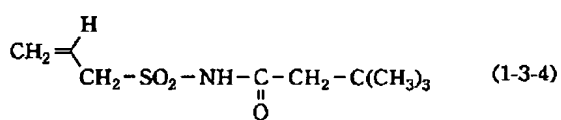
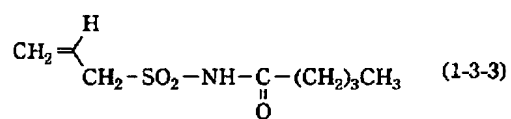
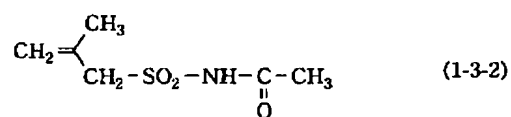
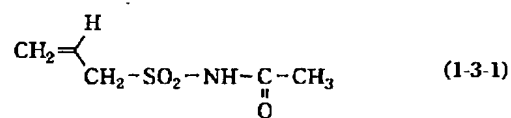
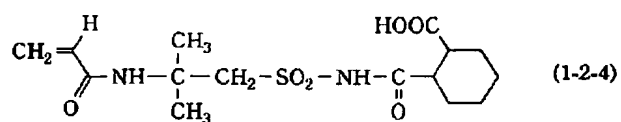
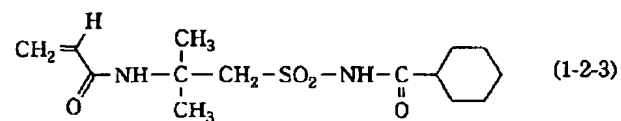
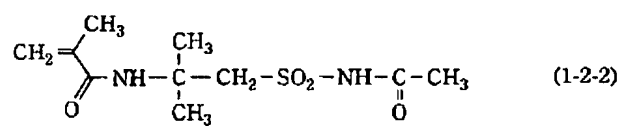
【0176】

【化102】



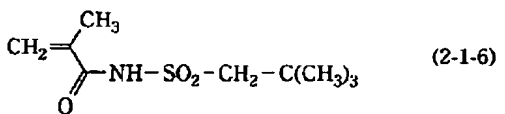
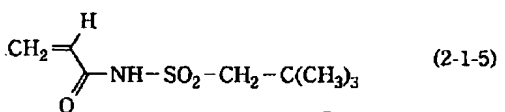
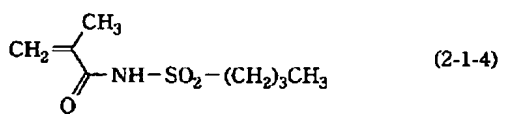
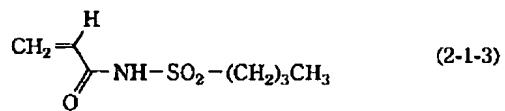
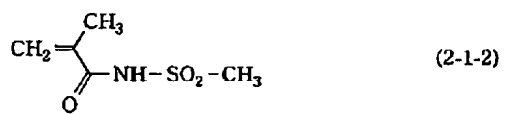
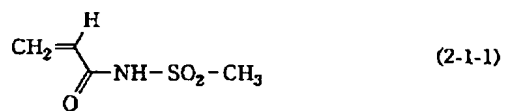
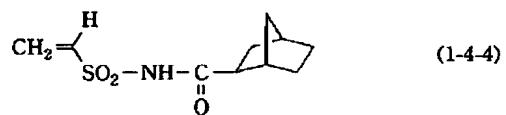
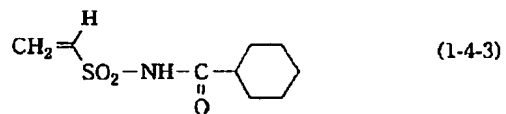
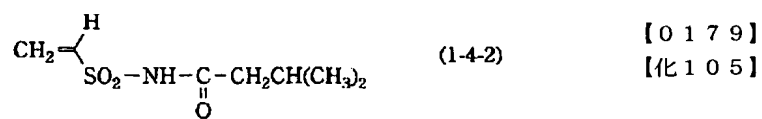
【0177】

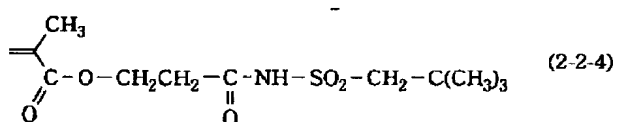
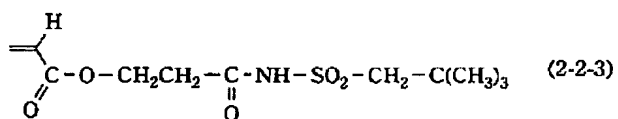
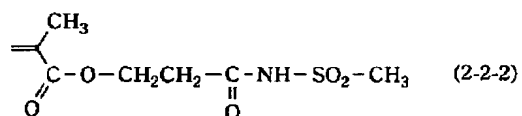
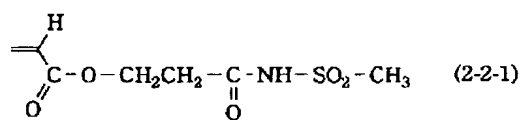
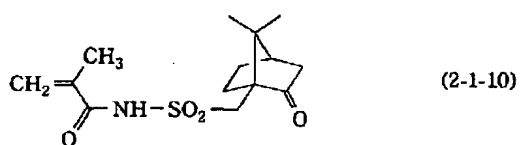
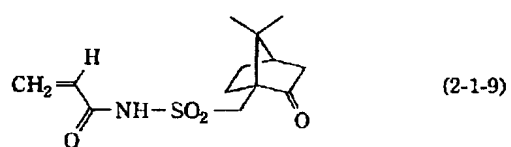
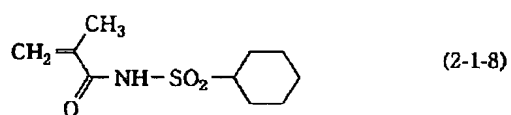
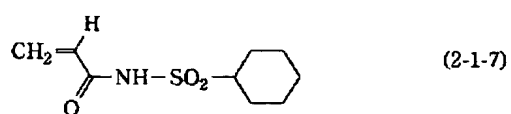
【化103】



【0178】

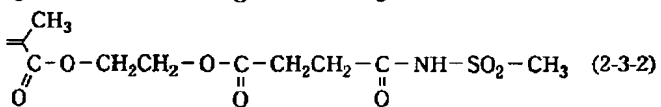
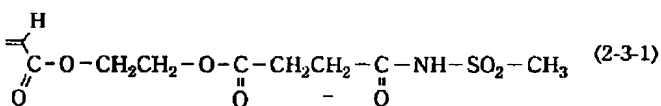
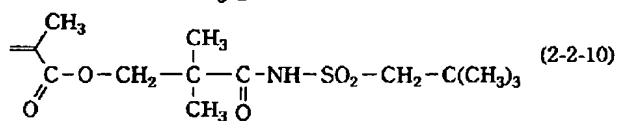
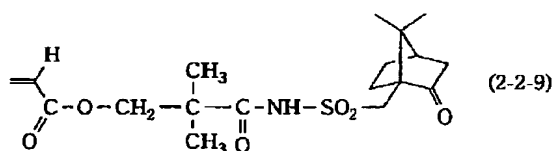
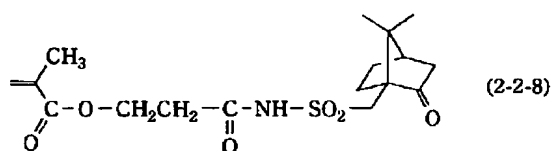
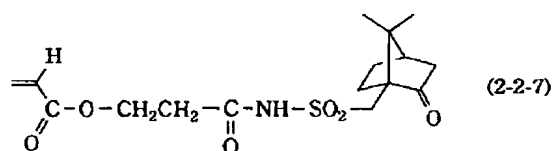
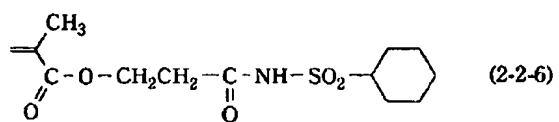
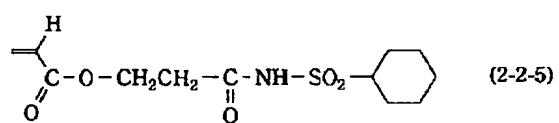
【化104】





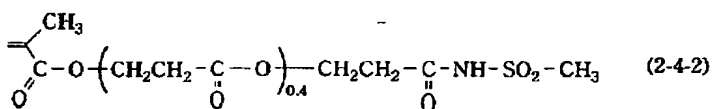
【 0 1 8 0 】

【 化 1 0 6 】

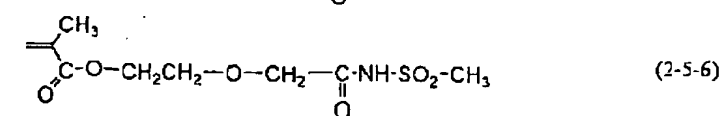
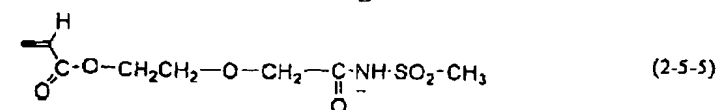
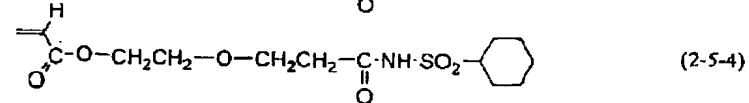
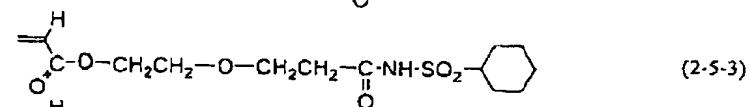
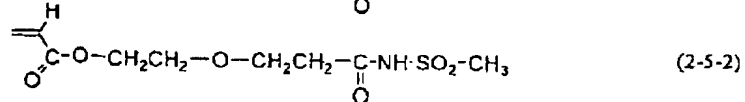
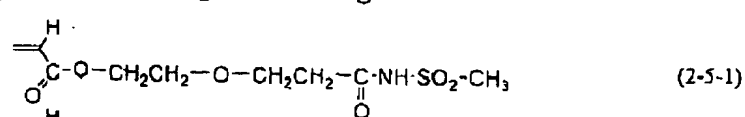
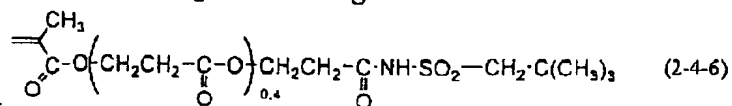
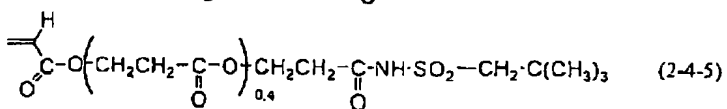
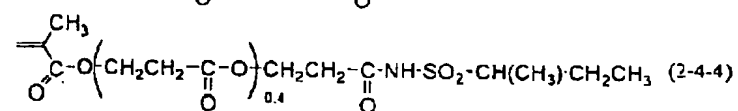
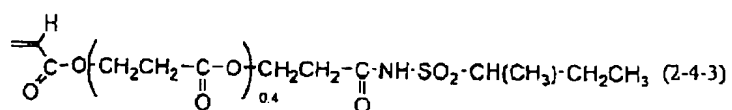


【 0 1 8 1 】

【 化 1 0 7 】



【化 1 0 8】

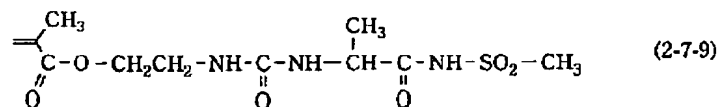
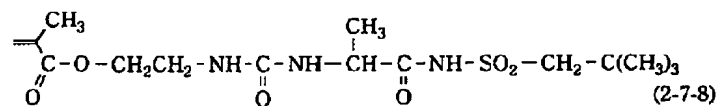
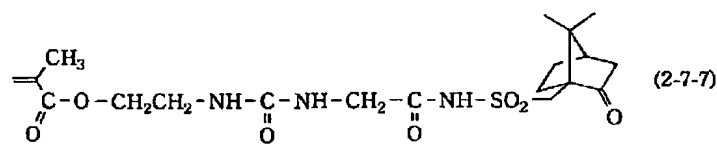
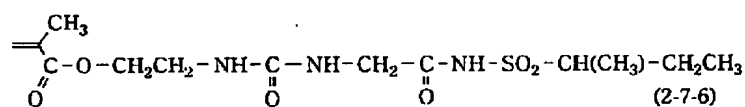
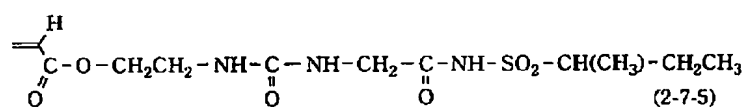
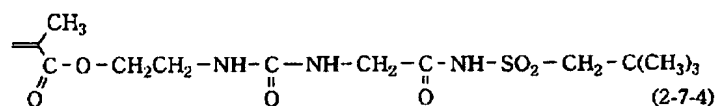
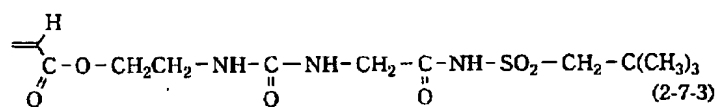
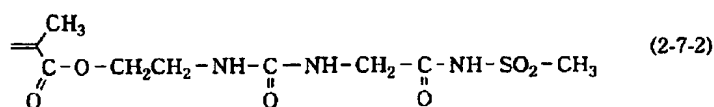
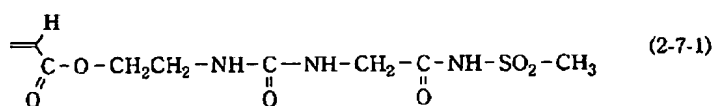


【0183】

【化109】

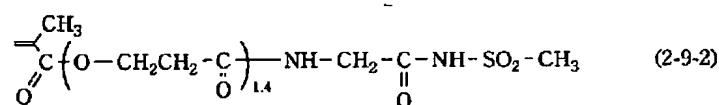
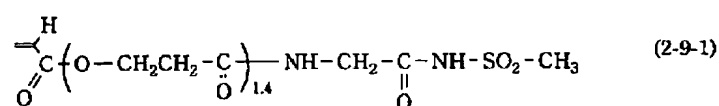
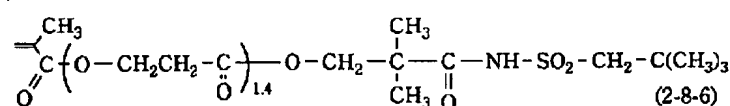
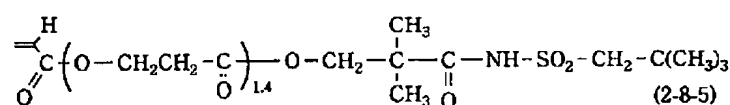
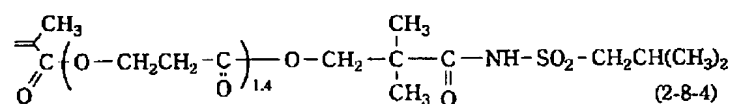
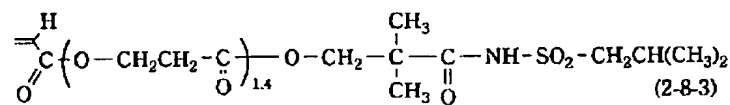
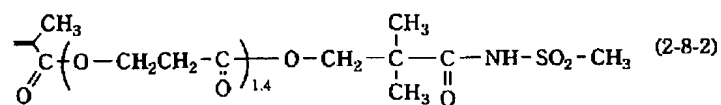
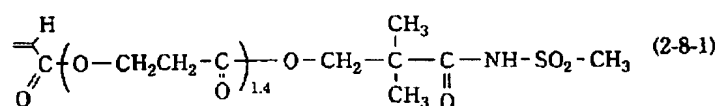
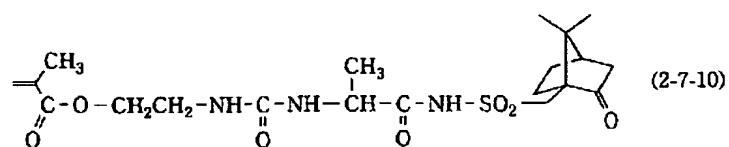


【化 1 1 0】



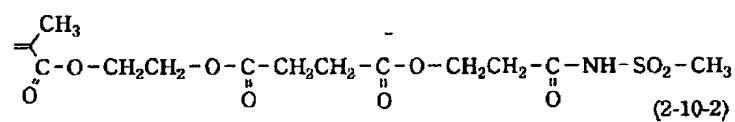
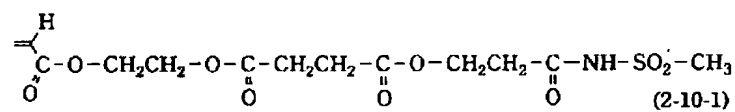
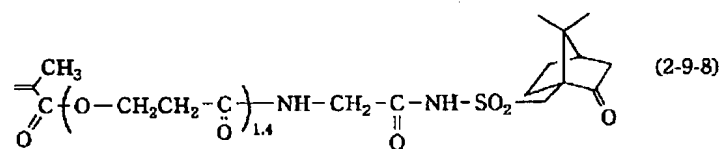
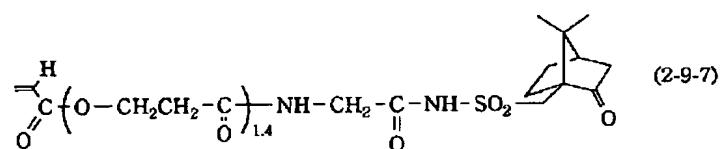
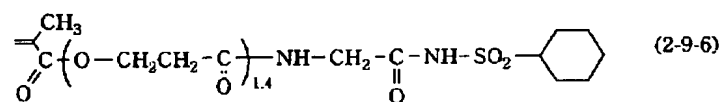
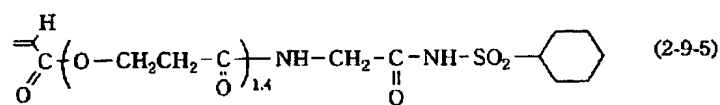
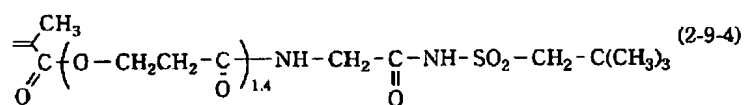
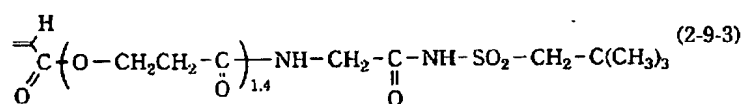
【 0 1 8 5 】

【 化 1 1 1 】



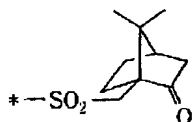
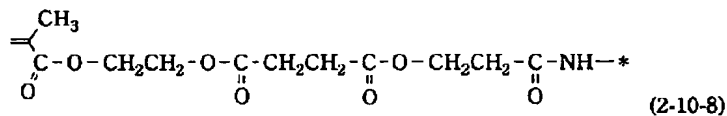
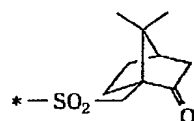
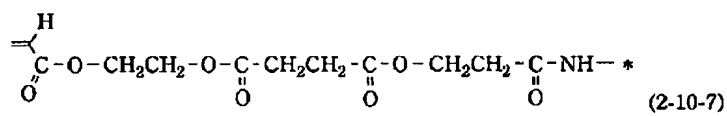
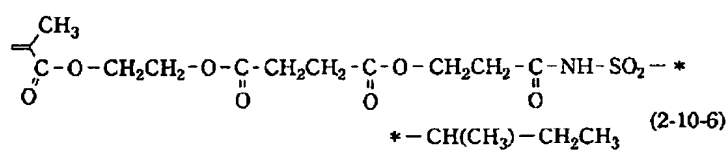
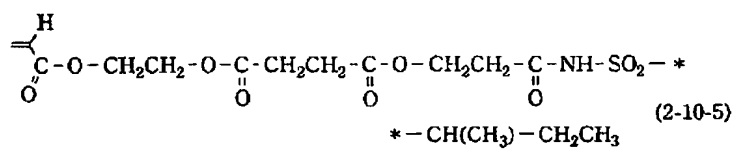
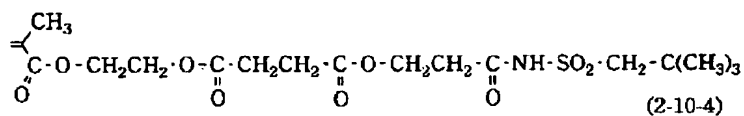
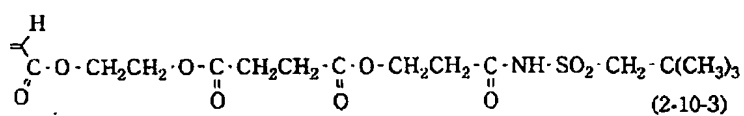
【 0 1 8 6 】

【 化 1 1 2 】



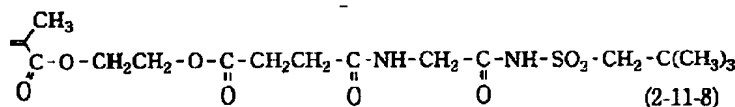
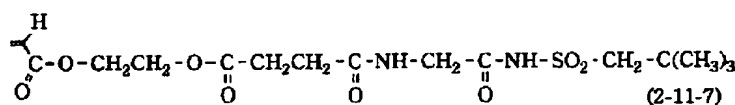
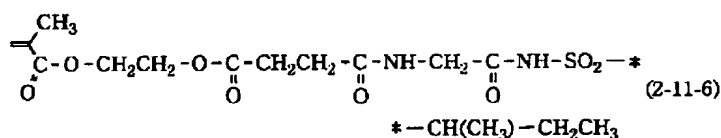
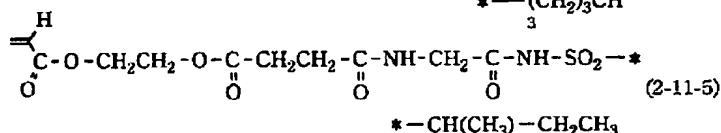
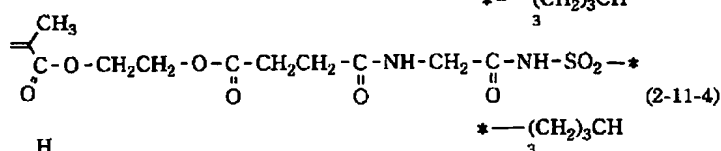
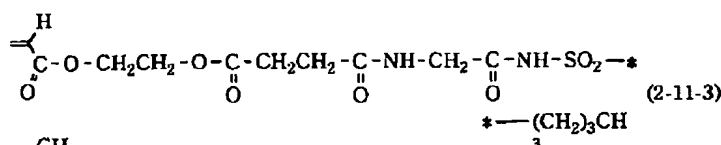
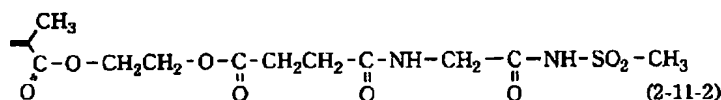
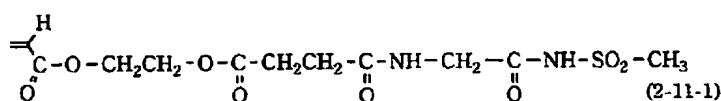
【0187】

【化113】



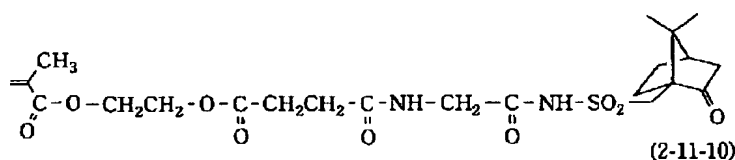
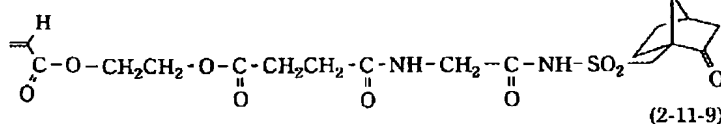
【 0 1 8 8 】

【 化 1 1 4 】



【0189】

【化115】



【0190】本発明において、上記アルカリ可溶性基の樹脂中の含有量としては、アルカリ可溶性樹脂において1 μmの樹脂単独膜が2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロキシド水溶液に溶解する時間T<sub>c</sub>が150秒以下、より好ましくは100秒以下、更に好ましくは50秒以下になるように設定することが好ましい。このようなアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性は、アルカリ可溶性基のみではなく、親水性モノマー、他のモノマー種類、それらの組成比、分子量等を適度に

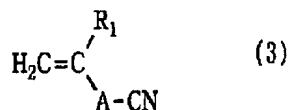
選択することによって達成できる。

【0191】本発明におけるアルカリ可溶性樹脂には、更に分子内に親水性基を有する単量体を繰り返し単位として含むことが好ましい。これにより、密着性が低下することなく、未露光部の膜べりの回避やプロファイルの劣化を回避できる。このような分子内に親水性基を有する単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、2-ヒドロキシエチルアクリレート等の置換基を有してよいアクリル酸低級アルキルエステル、メタクリル

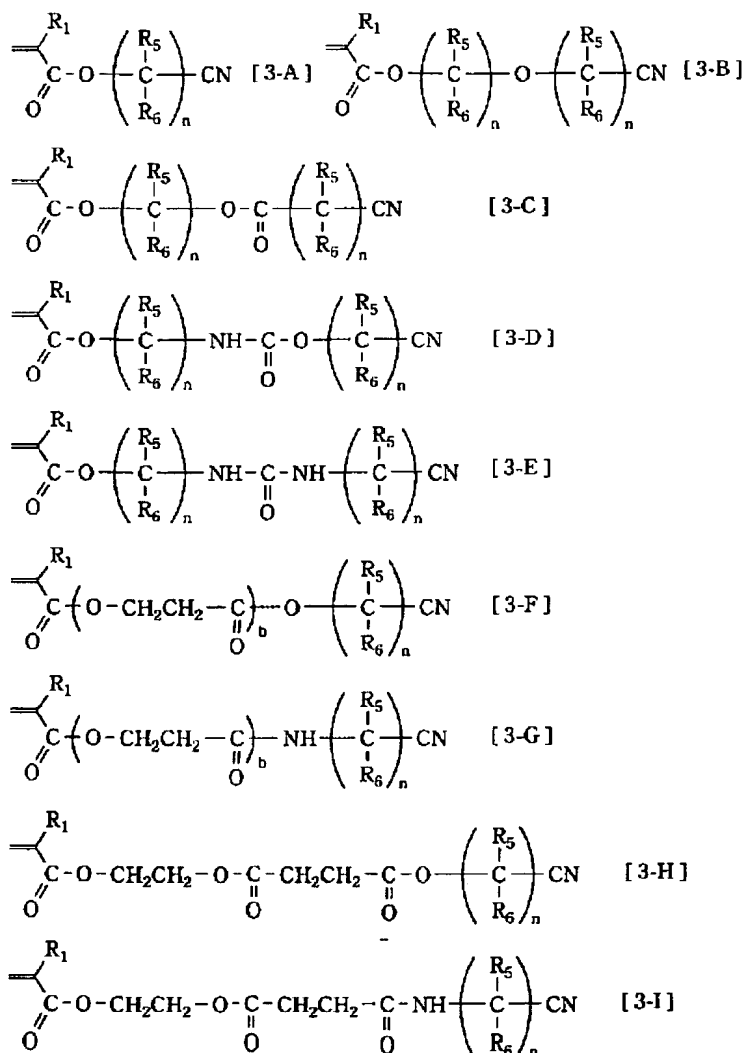
酸メチル、メタクリル酸エチル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の置換基を有してよいメタクリル酸低級アルキルエステル、N-メチルアクリル（又はメタクリル）アミド、N-エチルアクリル（又はメタクリル）アミド等の低級アルキルアクリル（又はメタクリル）アミド、マレインイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル、ドイツ特許第19626003号の明細書に記載の3-ヒドロキシラクトンエステル等を挙げることができる。更に下記一般式（3）あるいは（4）で示される単量体も挙げることができる。上記分子内に親水性基を有する単量体の中でも、下記一般式（3）あるいは（4）で示される単量体が好ましい。

【0192】

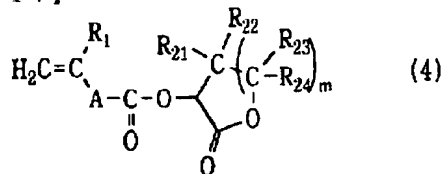
【化116】



【0193】



【化117】



【0194】式（3）、式（4）において、R<sub>1</sub>、Aは前記と同義である。式（4）において、R<sub>21</sub>～R<sub>24</sub>は、同じでも異なってもよく、水素原子又はアルキル基を表す。mは1又は2を表す。R<sub>21</sub>～R<sub>24</sub>のアルキル基としては、前記R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>のアルキル基と同様の具体例を挙げることができる。mは好ましくは1である。

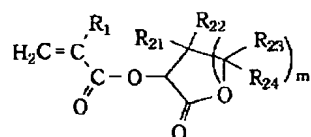
【0195】上記一般式（3）の好ましいものとしては、下記一般式（3-A）～（3-I）が挙げられ、上記一般式（4）の好ましいものとしては、下記一般式（4-A）～（4-I）が挙げられる。

【0196】

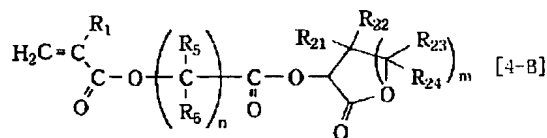
【化118】

【0197】

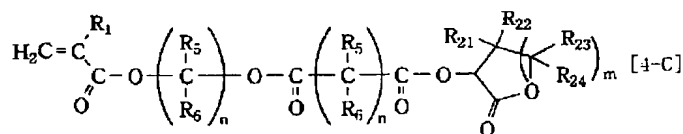
【化119】



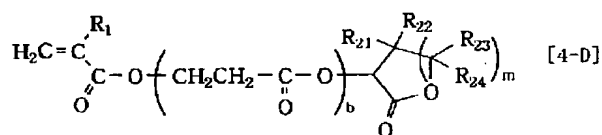
[4-A]



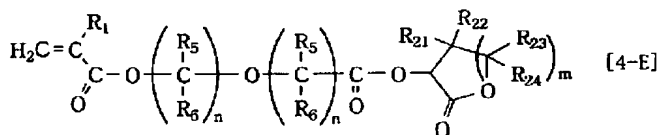
[4-B]



[4-C]



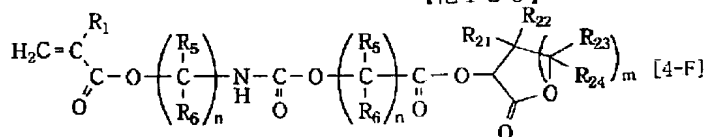
[4-D]



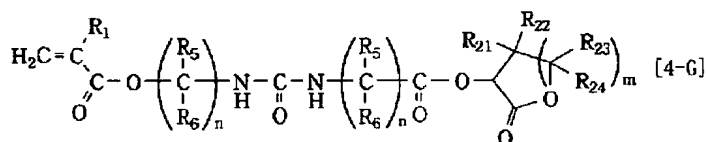
[4-E]

【0198】

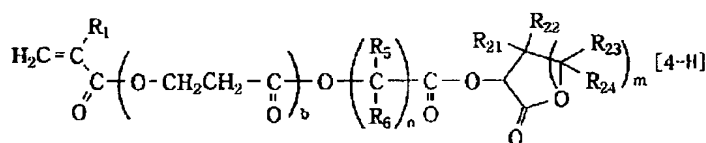
【化120】



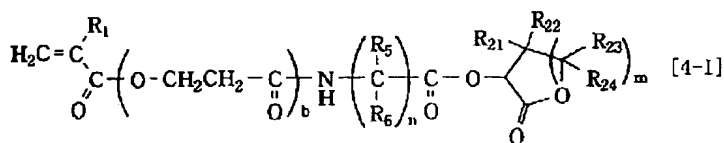
[4-F]



[4-G]



[4-H]

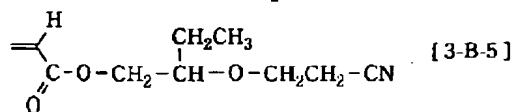
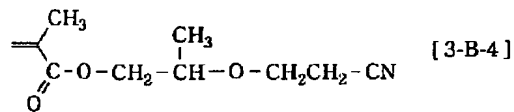
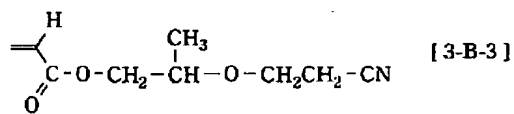
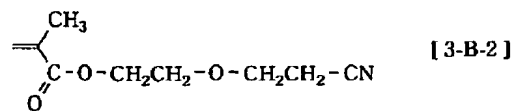
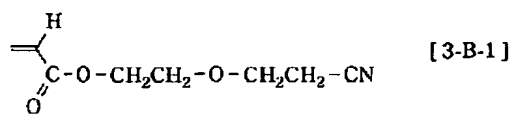
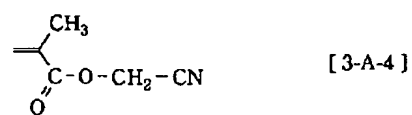
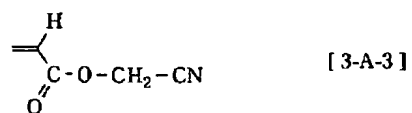
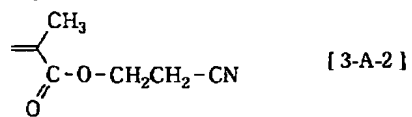
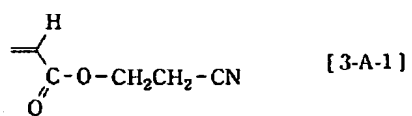


[4-I]

【0199】ここで、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $n$ 、 $\text{R}_{21} \sim \text{R}_{24}$ 、 $b$ は前記と同義である。以下に、一般式(3)及び(4)で示される単量体の具体例を示す。但し、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

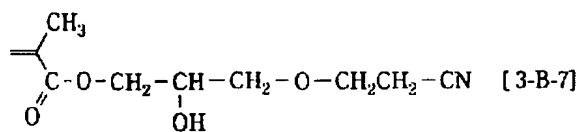
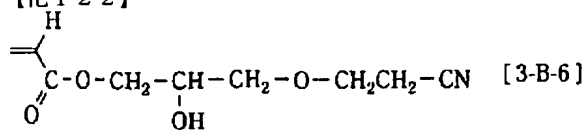
【0200】

【化121】



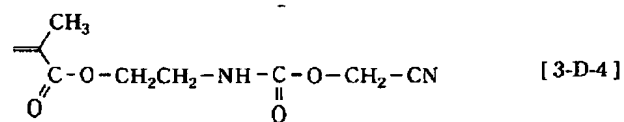
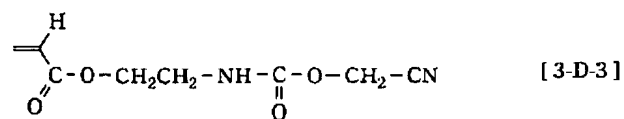
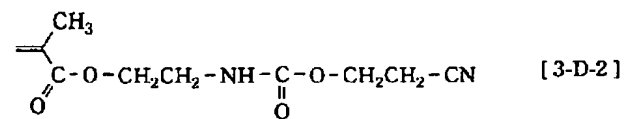
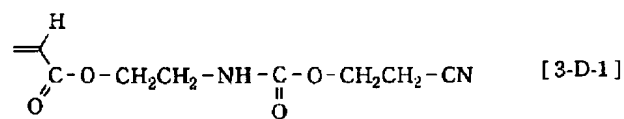
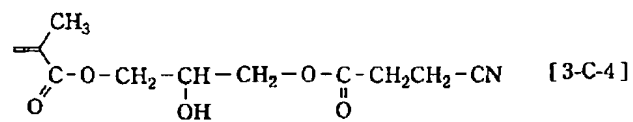
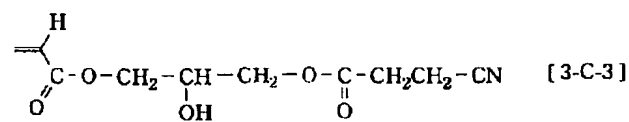
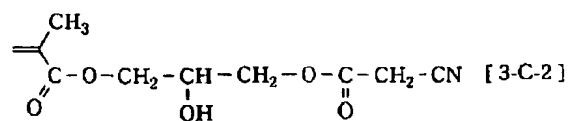
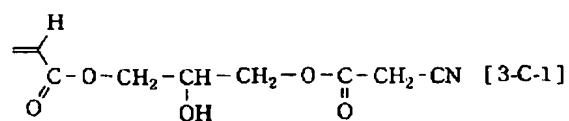
【0 2 0 1】

【化 1 2 2】



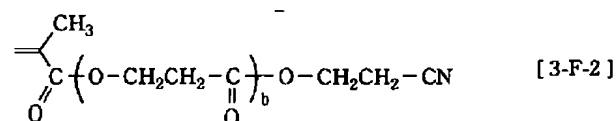
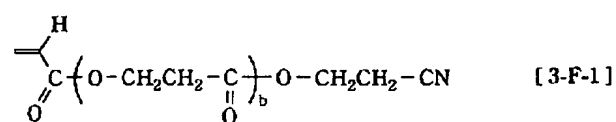
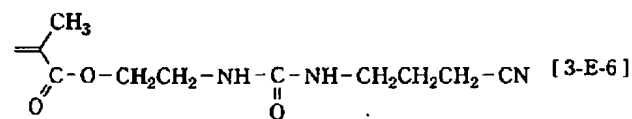
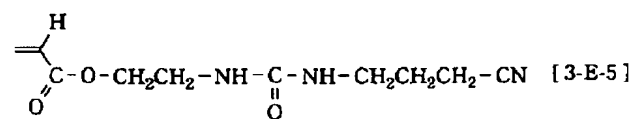
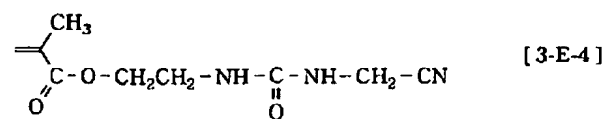
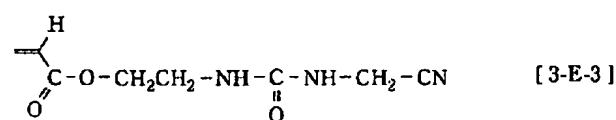
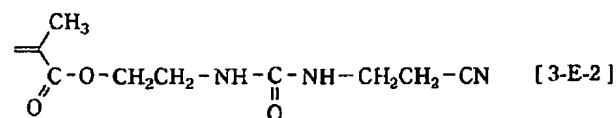
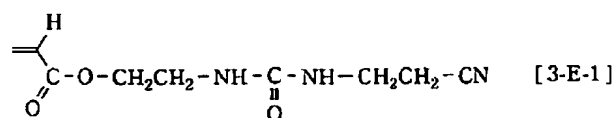
【0 2 0 2】

【化 1 2 3】



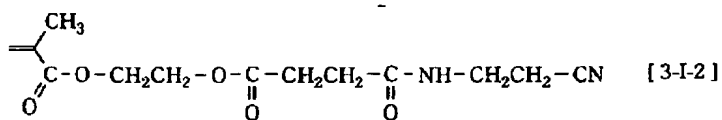
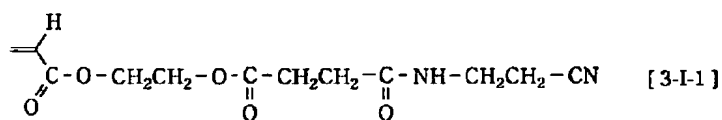
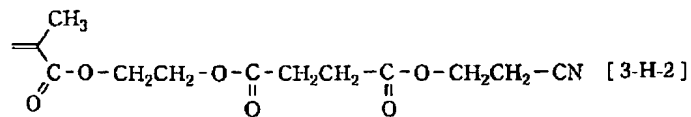
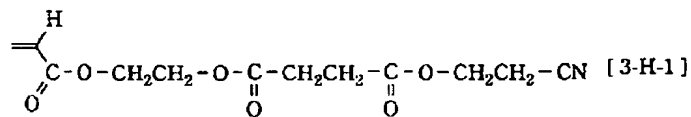
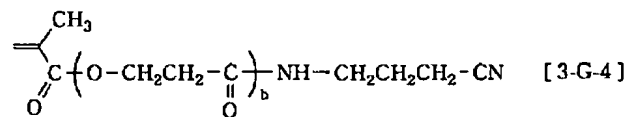
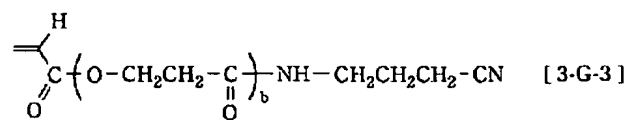
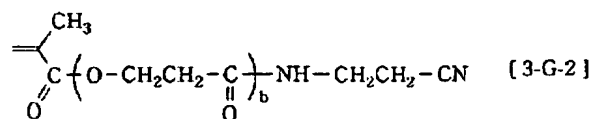
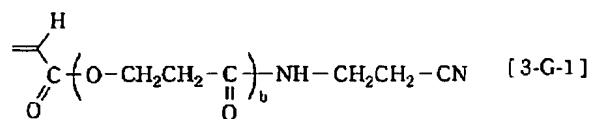
【0203】

【化124】



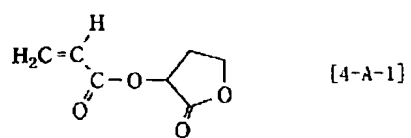
【 0 2 0 4 】

【 化 1 2 5 】



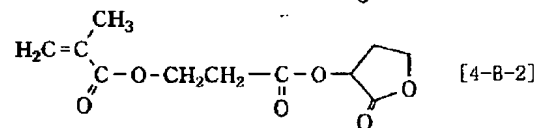
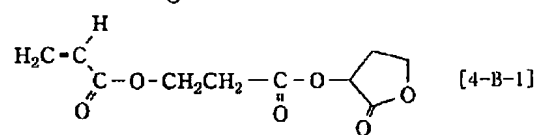
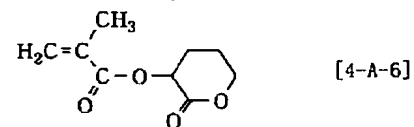
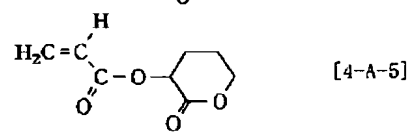
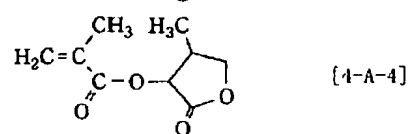
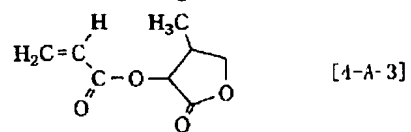
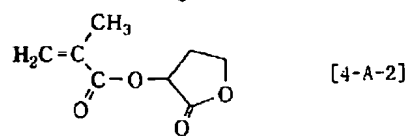
【0205】

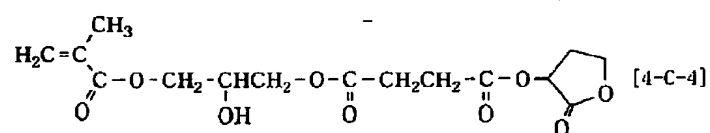
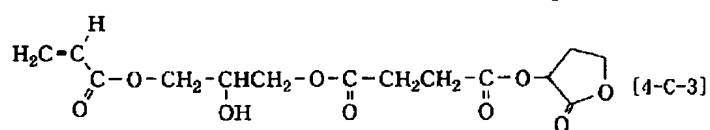
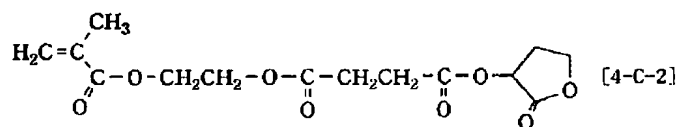
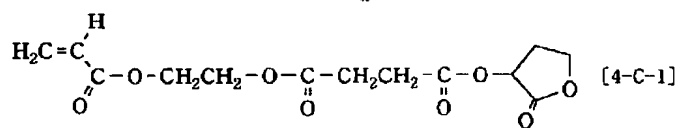
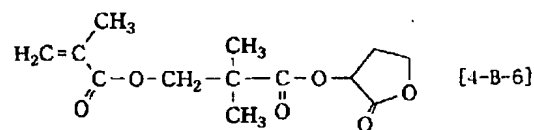
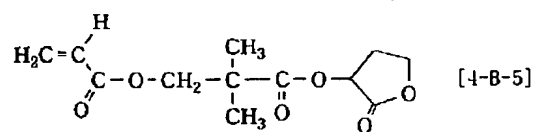
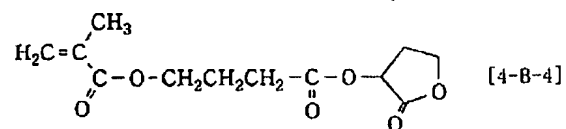
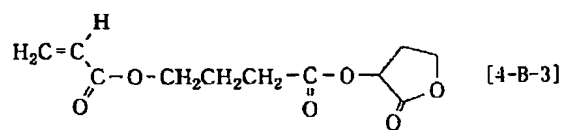
【化126】



【0206】

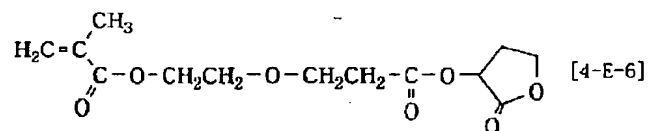
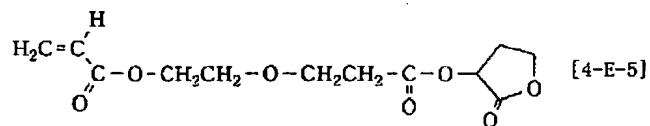
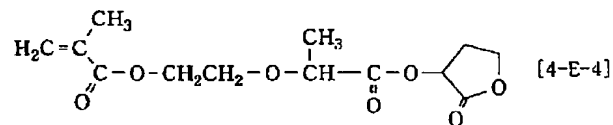
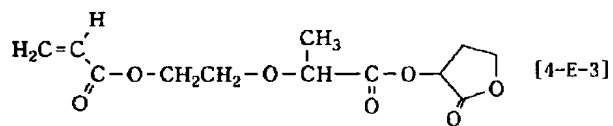
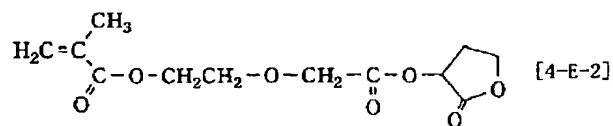
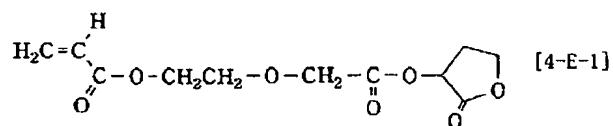
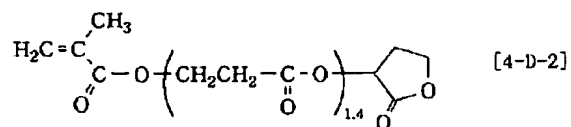
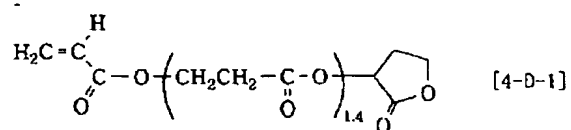
【化127】





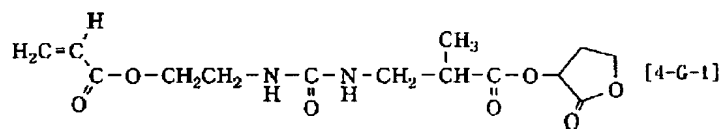
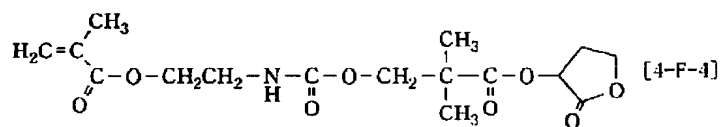
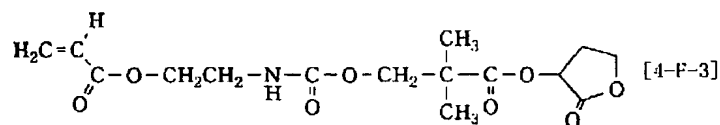
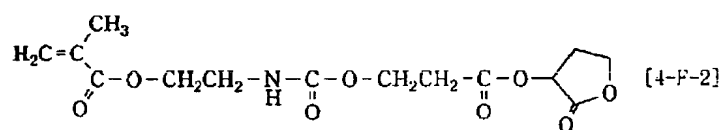
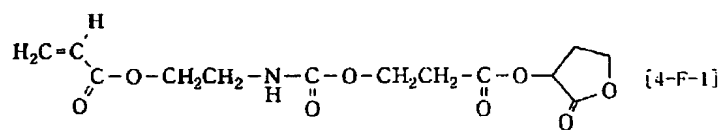
【0207】

【化128】



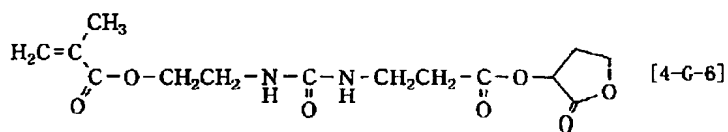
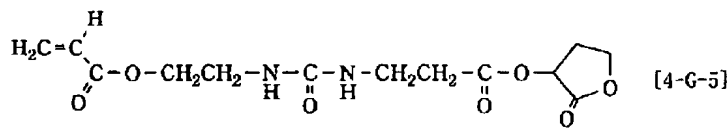
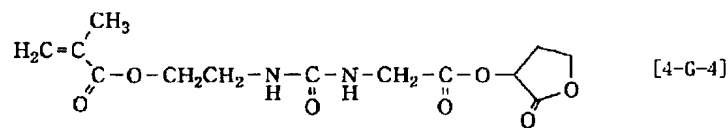
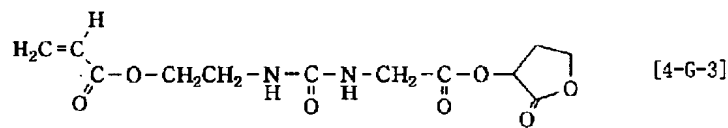
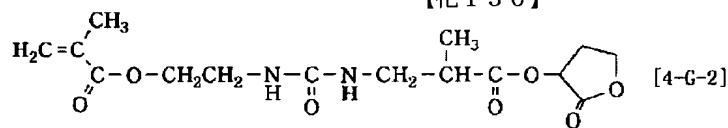
【0208】

【化129】



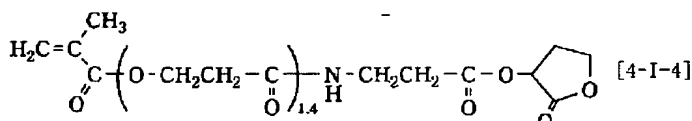
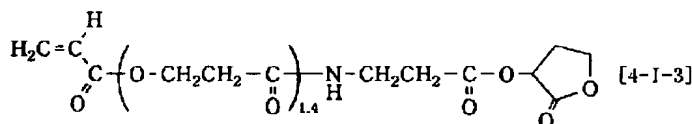
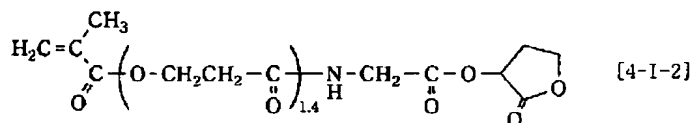
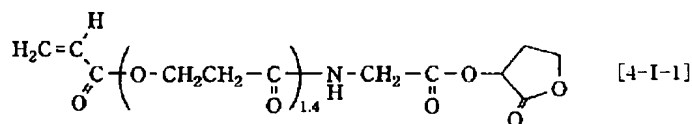
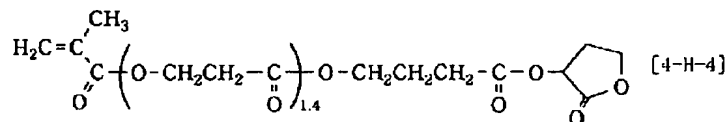
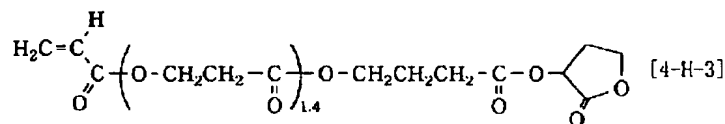
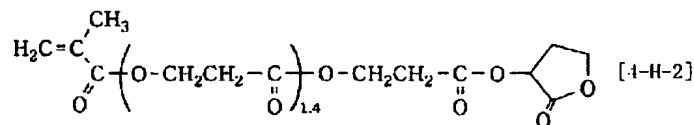
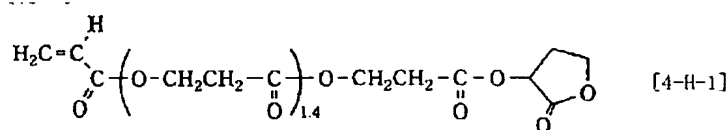
【0209】

【化 1 3 0】



**【 0 2 1 0 】**

【化 1 3 1】



【0211】本発明におけるB)の樹脂において、酸分解性基を有する単量体に相当する繰り返し単位の樹脂中の含有量としては、全繰り返し単位を基準として、3モル%～60モル%が好ましく、より好ましくは5モル%～50モル%である。一方、分子内に脂肪族環状炭化水素部位を含有する単量体のB)の樹脂中の含有量は、全繰り返し単位を基準として、45モル%～97モル%であり、好ましくは50モル%～95モル%である。分子内に親水性基を有する単量体及びアルカリ可溶性基を有する単量体の樹脂中の含有量(両方の単量体の合計量)としては、全繰り返し単位に対して、1モル%～50モル%が好ましく、より好ましくは3モル%～45モル%である。ここで、B)の樹脂において、酸分解性基含有単量体の含有量が上記範囲よりも多いとドライエッチング耐性が低下する傾向となり好ましくなく、逆に上記範囲より少ないと画像形成が困難になる。脂肪族環状炭化水素部位を含有する単量体の量が上記範囲より少ないと、ドライエッチング耐性が低下する傾向となり好ましくなく、逆に上記範囲よりも多いと感度の低下、密着性

の劣化の傾向となり好ましくなく。分子内に親水性基を有する単量体及びアルカリ可溶性基を有する単量体の量が上記範囲より少ないと、現像性や密着性が劣化傾向になり、更に感度の低下傾向となり好ましくなく。逆に上記範囲よりも多いとドライエッチング耐性の低下の傾向となり好ましくなく。

【0212】また、上記単量体以外にも下記のような単量体を繰り返し単位として共重合させることができるが、これに限られるものではない。これにより、樹脂に要求される性能、特に(1)塗布溶剤に対する溶解性、(2)製膜性(ガラス転位点)、(3)アルカリ現像性、膜べり(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、(4)未露光部の基板への密着性、(5)ドライエッチング耐性、の微調整が可能である。

【0213】このような共重合単量体としては以下のようなものを挙げることができる。例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。このよう

な単量体の添加量は前記酸分解性基含有の単量体、脂肪族環状部位を含有する単量体、および分子内に親水性基又はアルカリ可溶性基を有する単量体の総モル数に対して99モル%以下である。好ましくは90モル%以下であり、さらに好ましくは80モル%以下である。99モル%を越えた場合には、本発明の効果が発現しない。

【0214】このような他の単量体としては、具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキルアクリレート（例えば、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 $\gamma$ -オクチル、クロルエチルアクリレート、2, 2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレートなど）；

【0215】メタクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1~10のものが好ましい。）メタクリレート（例えばヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレートなど）；

【0216】アリル化合物、例えばアリルエステル類（例えば酢酸アリル、カブロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど）、アリルオキシエタノールなど；

【0217】ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル（例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど）；マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類（例えばジメチルマレレート、ジブチルマレレートなど）又はモノアルキルエステル類；その他、上記繰返し単位と共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

【0218】本発明のB)の樹脂の重量平均分子量は2,000~200,000であることが好ましい。重量平均分子量が2,000未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため好ましくなく、200,000を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど好ましくない。

【0219】本発明においては、酸分解性基を有する樹脂においては、170~220nmの波長の露光光に対

する光学濃度が $0.35\mu\text{m}^{-1}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.32\mu\text{m}^{-1}$ 以下、更に好ましくは $0.30\mu\text{m}^{-1}$ 以下である。また、上記樹脂と光酸発生剤を加え、感光性樹脂組成物とし、この組成物を製膜した場合、光学濃度が $1.0\mu\text{m}^{-1}$ 以下であり、好ましくは $0.90\mu\text{m}^{-1}$ 以下、より好ましくは $0.80\mu\text{m}^{-1}$ 以下である。ここで上記光学濃度は、酸分解性基を有する樹脂又は光酸発生剤および酸分解性基を有する樹脂を後記レジスト塗布溶剤に溶解させ、石英基板上に塗布、乾燥することにより製膜した場合の塗膜の $1.0\mu\text{m}$ 当たりの光学濃度を、紫外線吸収測定装置を使用し測定した値である。

【0220】また本発明の上記B)の樹脂の組成物中の添加量は全固形分に対して40~99重量%が好ましく、より好ましくは50~97重量%である。

【0221】本発明のポジ型フォトリソレジスト組成物には系のアルカリ溶解性を向上させる目的や、系のガラス転移温度を調節し、膜がもろくなったり、耐熱性が劣化したりすることを防ぐ目的で適当なアルカリ可溶性の低分子化合物を添加してもよい。このアルカリ可溶性低分子化合物としては、ジアルキルスルホンアミド化合物やジアルキルスルフォニルイミド（ $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}-$ ）化合物、ジアルキルジスルフォニルイミド（ $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-$ ）化合物などの分子内に酸性基を含有する化合物を挙げることができる。このアルカリ可溶性の低分子化合物の含有量は、上記B)酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂に対して、40重量%以下が好ましく、より好ましくは30重量%以下であり、更に好ましくは25重量%以下である。

【0222】本発明にて用いる溶剤として好ましいものは、高分子化合物と本発明の光酸発生剤からなる成分が十分に溶解し、かつその溶液がスピンコート法などの方法で均一な塗布膜が形成可能な有機溶媒であればいかなる溶媒でもよい。また、単独でも2種類以上を混合して用いても良い。具体的には、 $n$ -プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、 $n$ -ブチルアルコール、ターシャリーブチルアルコール、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸2-メトキシブチル、酢酸2-エトキシエチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、 $N$ -メチル-2-ピロリジノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノール、メチルエチルケトン、1, 4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレン

グリコールジメチルエーテル、などが挙げられるが、もちろんこれらだけに限定されるものではない。

【0223】また本発明の組成物は更に必要に応じて界面活性剤、色素、安定剤、塗布性改良剤、染料などの他の成分を添加しても構わない。

【0224】また、本発明のポジ型フォトレジスト組成物を用いて微細パターン形成を行う場合の現像液としては、本発明で使用する高分子化合物の溶解性に応じて適当な有機溶媒、またはその混合溶媒、あるいは適当な濃度のアルカリ溶液、水溶液またはその混合物、あるいはアルカリ溶液と適当な有機化合物、有機溶媒との混合物を選択すれば良い。使用される有機溶媒、有機化合物としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、3-メチル-2-シクロペンタノンなどのケトン類、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノール、3,5-ジメチルシクロヘキサノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジオールなどのアルコール類、そのほか、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、ベンゼン、トルエン、キシレン、フェノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミドなどの有機溶剤が挙げられる。また、使用されるアルカリ溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリ類や、エチルアミン、プロピルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、などの有機アミン類、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トルエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシドなどの有機アンモニウム塩などを含む水溶液、または有機溶

剤、およびそれらの混合物が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

【0225】本発明のポジ型フォトレジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.4~1.5 $\mu$ mが好ましい。本発明において、露光手段としては、露光波長が170~220nmの範囲に含まれるものが好ましく、特に、ArFエキシマレーザーステッパーが好ましい。

#### 【0226】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明の内容がこれらに限定されることはない。合成例

#### 【0227】(1) 化合物〔I-2〕の合成

攪拌装置、冷却管、温度計を装着した3つ口フラスコにフェニル(2-ヒドロキシシクロヘキシル)スルフィド21gとジメチル硫酸13.5gを投入し50℃、10時間攪拌した後、得られた反応混合物を蒸留水に投入し、さらに酢酸エチルを加えた後、再度攪拌した。さらに攪拌しながらトリフルオロメタンスルホン酸カリウム塩の水溶液を加え、そのまま30分攪拌した。この反応液から水層を取り除き、酢酸エチル層を重曹水、飽和食塩水で洗浄し、酢酸エチルを減圧留去し、目的物である化合物〔I-2〕を得た。

#### 【0228】(2) 化合物〔I-6〕の合成

合成例(1)のフェニル(2-ヒドロキシシクロヘキシル)スルフィドの代わりにフェニルシクロヘキシルスルフィドを用い、さらにトリフルオロメタンスルホン酸カリウム塩の水溶液の代わりにブタンスルホン酸カリウム塩の水溶液を用いた他は、合成例(1)と同様にして、化合物〔I-6〕を合成した。

#### 【0229】(3) 化合物〔I-15〕の合成

合成例(1)のフェニル(2-ヒドロキシシクロヘキシル)スルフィドの代わりにフェニルノルボルニルスルフィドを用い、さらにトリフルオロメタンスルホン酸カリウム塩の水溶液の代わりにCF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>K<sup>+</sup>塩の水溶液を用いた他は、合成例(1)と同様にして、化合物〔I-15〕を合成した。

#### 【0230】

#### (4) 樹脂Aの合成

トリシクロデカニルメタクリレート	17.6g
単量体〔9-C-1〕	17.3g
アクリル酸	3.6g
THF	90g

を溶解させた後、窒素を30分間吹き込み、反応液を65℃に加熱した。重合開始剤としてV-65(和光純薬株式会社製)500mgを添加し、そのまま8時間加熱攪拌した。その後、V-65(和光純薬株式会社製)100mgを追加し、更に2時間加熱攪拌した。加熱終了後反応液を室温に戻し、THF100gを添加し、反応液を希釈したものを蒸留水2L/メタノール2Lの混合

溶媒に再沈し、目的の樹脂Aを白色粉体として回収した。得られた共重合体のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は25000であった。

#### 【0231】実施例1~3及び比較例1~6

上記合成例(1)~(3)で合成した本発明の光酸発生剤:〔I-2〕、〔I-6〕または〔I-15〕をそれ

ぞれ80mg、および上記合成例(4)で合成した樹脂A、1gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート4.5gに溶解した後、0.2 $\mu$ mのフィルターでろ過し、ポジ型フォトレジスト組成物を調製した。

【0232】また、比較のために下記の式a、式bで示される光酸発生剤、トリナフチルスルフォニウムトリフルオロメタンスルフォネート(TNSと略す)またはトリフェニルスルホニウム(TPSと略す)をそれぞれ80mg又は160mg使用し、他は実施例1〜3と同様にしてポジ型フォトレジスト組成物を調製した。

(評価試験) 得られたポジ型フォトレジスト組成物溶液をスピncerを用いてシリコンウエハー上に塗布し、120℃で90秒間乾燥、約0.5 $\mu$ mのポジ型フォトレジスト膜を作成し、それにArFエキシマレーザ(193nm)で露光した。露光後の加熱処理を110℃で90秒間行い、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。

【0233】〔光学濃度の測定〕上記実施例1〜3及び比較例1で得たポジ型フォトレジスト組成物を石英ガラス版上に均一に塗布、100℃で90秒乾燥、製膜した。得られた膜の193nmの光吸収を紫外線吸収測定装置で測定し、膜の光学濃度を測定した。

【0234】〔相対感度〕1.0 $\mu$ mの大パターンを再現する露光量を感度とし、ArFエキシマレーザ露光に対する実施例1のレジスト感度を1とし、実施例1以外のレジストの相対感度を次式により求めた。すなわち、実施例1以外の感度/実施例1の感度

【0235】〔経時安定性〕調液したレジストを23℃で1ヶ月保存した後、パーティクルの有無を観察した。

パーティクルがあったものを×、パーティクルがなかったものを○で評価した。

【0236】〔プロファイル〕得られたレジストパターンのプロファイルを走査型電子顕微鏡で観察し、矩形で良好なものを○、レジストパターンがテーパ(台形)形状になり、矩形でないものを×とした。

【0237】〔耐ドライエッチング速度の測定〕上記実施例1で示された本発明の組成物を、実施例1と同様にしてシリコン基板上に均一に塗布し、130℃で2分間ホットプレート上で加熱を行い、0.7 $\mu$ mのレジスト膜を形成させた。得られた膜をULVAC製リアクティブイオンエッチング装置(CSE-1110)を用いて、CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>(8/2)のガスに対するエッチング速度を測定した。実施例1の耐ドライエッチング速度を1とし、実施例1以外のレジストの耐ドライエッチング速度を次式により求めた。すなわち、実施例1以外の耐ドライエッチング速度/実施例1の耐ドライエッチング速度(エッチング条件: Power=500W、Pressure=4.6Pa、Gas Flow Rate=10sccm)。

【0238】〔耐熱性の測定〕上記のようにして、ポジ型フォトレジスト組成物のレジストパターンを形成後、これをホットプレートを用い、130℃で1分間加熱し、パターンプロファイルの形状変化を走査型電子顕微鏡で観察し、変化したものは×、変化しなかったものは○で評価した。

【0239】以上の結果を下記の表1に示す。

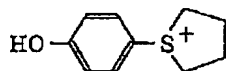
【0240】

【表1】

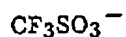
表 1

No	光酸発生剤	樹脂	光学濃度 [ $\mu\text{m}^{-1}$ ]	相対 感度	経時安定性 パーティクル	プロファ イル	耐ドライエッチング 速度 相対値	耐熱性
実施例 1	I-2	A	0.63	1.0	○	○	1	○
2	I-6	A	0.62	1.0	○	○	1.1	○
3	I-15	A	0.60	1.1	○	○	1.0	○
比較例 1	式 a 80g	A	0.61	1.1	○	○	1.5	×
2	TNS 80g	A	0.28	2.2	×	○	0.9	○
3	TNS 160g	A	0.32	1.6	×	○	0.8	○
4	式 b 80g	A	0.21	2.5	×	○	1.8	×
5	式 b 160g	A	0.25	1.8	×	○	1.6	×
6	TPS 80g	A	1.22	1.1	○	×	0.9	○

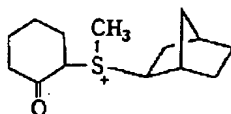
【0241】



【化132】



a



b

【0242】表1から、本発明の光酸発生剤は、高感度で、光学濃度に優れ、プロファイルもテーパ化せず良好であり、しかも経時安定性、耐ドライエッチング性にも優れていることが判る。

【0243】

【発明の効果】本発明の特定の光酸発生剤を含むポジ型フォトリソレジスト組成物は、高感度であり、本発明の組成

物を用いてパターン化する場合良好なプロファイルを有し、テーパ化しない。更に経時安定性、耐熱性、耐ドライエッチング性にも優れている。また170～220nmの波長を有する光に対し高い透明性を有し、かつ同波長の光で露光した時の酸発生効率が高いことから、170～220nmの露光光を使用したリソグラフィ用素材としての使用に好適である。